

Ein Beitrag zur Kohlenstoffkontrolle bei der VGF- Züchtung von semi-isolierenden GaAs-Kristallen

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl. Ing. Thomas Bünger

geboren am 02.07.1968 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Buhrig, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Rudolph, Berlin

Dr.-Ing. Manfred Jurisch, Freiberg

Tag der Verleihung: 31.03.2006

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Abkürzungen, Symbole und Indizes	VII
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik bei der GaAs-Einkristallzüchtung	7
2.1 Allgemeine Eigenschaften und Kristallzüchtungsverfahren.....	7
2.1.1 Das GaAs-Phasendiagramm.....	7
2.1.2 Verfahren zur Massivkristallzüchtung von GaAs.....	10
2.1.2.1 Das LEC-Verfahren.....	10
2.1.2.2 Das VB- und das VGF-Verfahren.....	13
2.2 Störstellen in GaAs.....	15
2.2.1 Allgemeines zum Kompensationsverhalten von GaAs.....	15
2.2.2 Kompensationsmodell nach Martin.....	17
2.2.3 Einfluß der Kohlenstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand.....	18
2.2.4 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand.....	20
2.2.5 Einfluß der Schmelzenstöchiometrie auf den spezifischen elektrischen Widerstand.....	21
2.2.6 Zusammenfassung zum Kompensationsverhalten von GaAs.....	22
2.3 Kenntnisstand zur Kohlenstoffkontrolle bei der GaAs-Einkristallzüchtung zu Beginn der Arbeiten.....	23
2.3.1 Aktiver Sauerstoffeintrag mit der Tiegelbeschickung.....	24
2.3.2 Inertgasdruck über der Züchtungsanordnung.....	27
2.3.3 Feststoffdotierung mit Kohlenstoff.....	28
2.3.4 Variationen der Gaskonzentration über der Züchtungsanordnung.....	30
2.3.5 Patentsituation zur Kohlenstoffkontrolle beim VGF/VB-Verfahren.....	32
2.3.6 Allgemeine Ausführungen zur Kohlenstoffkontrolle.....	34

2.3.7 Zusammenfassung der Literaturlauswertung.....	35
2.4 Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen.....	36
2.4.1 Allgemeine Ausführungen zum betrachteten Reaktionssystem.....	36
2.4.2 Verwendete thermodynamische Berechnungsmodelle.....	39
2.4.3 Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung im Vergleich mit ausgewählten experimentellen Daten.....	41
2.4.4 Das Knacke-Kellog-Diagramm für die VGF-GaAs-Züchtung.....	43
2.5 Einstellung semi-isolierenden Verhaltens in VGF-Kristallen – Widersprüche zwischen Theorie und experimentellem Befund.....	45
2.5.1 Experimentelle Ausgangssituation.....	45
2.6 Präzisierte Aufgabenstellung.....	54
3. Methodologie	56
3.1 Messungen am GaAs.....	56
3.1.1 LVM-Messungen zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration.....	56
3.1.2 Hall-Effekt-Messungen nach van der Pauw Anordnung.....	57
3.2 Versuchsaufbau.....	60
3.2.1 VGF-Ofenaufbau.....	60
3.2.2 Experimentelle Standardbedingungen.....	61
3.2.3 Aufbau und Funktionsweise der Gasreglung.....	63
4. Experimente zur Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration	66
4.1 Sauerstoffkonzentration und Inertgas.....	66
4.2 Sauerstoffkonzentration und Vorlaufmaterial.....	70
4.3 Bordotierung bei der Hochdrucksynthese.....	73
4.4 Bordotierung bei der Einkristallzüchtung.....	76
4.5 Sauerstoffkonzentration und Gasführung.....	79
5. Experimente zur gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration	85
5.1 Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration vom Wassergehalt des Boroxides.....	85
5.2 Feststoffdotierung mit Kohlenstoff.....	88
5.3 Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration von der CO-Konzentration des	

Dotiergas-/Inertgasgemisches.....	95
5.4 Sprung-Antwort-Experimente.....	97
6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse	103
7. Modellrechnungen	107
7.1 Beschreibung des Modells.....	107
7.2 Validierung des Modells mit fremden LEC-Daten.....	116
7.3 Anwendung des Modells auf experimentelle VGF-Daten.....	118
8. Zusammenfassung	123
Literaturverzeichnis	126
Publikationen	141
Eidesstattliche Erklärung	144
Danksagung	145
Lebenslauf	147

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bandstruktur von GaAs.....	1
1.2	Verkaufte Waferfläche semi-isolierendes GaAs in den Jahren 1997 bis 2008..	2
1.3	Umsatzanteil der Bauelemente aus Ionenimplantation oder Epitaxie.....	3
1.4	Verkaufte Waferfläche semi-isolierendes GaAs nach LEC und VGF in den Jahren 1997 bis 2008.....	5
2.1	Phasendiagramm für GaAs.....	7
2.2	Phasendiagramm für GaAs mit Isobaren.....	8
2.3	Homogenitätsgebiet im Phasendiagramm für GaAs.....	9
2.4	Züchtungsaufbau LEC und VCZ.....	11
2.5	Züchtungsaufbau VB und VGF.....	14
2.6	Schematisches Bändermodell für GaAs.....	16
2.7	Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kohlenstoffkonzentration für LEC-GaAs.....	18
2.8	Ladungsträgerkonzentration als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstandes für LEC-GaAs.....	19
2.9	Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des Arsenmolenbruchs.....	22
2.10	Komponenten und Reaktionen im Züchtungssystem.....	38
2.11	Kohlenstoffkonzentration in GaAs-Schmelze in Abhängigkeit von der CO-Fugazität.....	42
2.12	Stabilitätsdiagramm für GaAs.....	44
2.13	Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kristallposition für Widerstandseinbrüche.....	46
2.14	Kohlenstoffkonzentration in einer GaAs-Schmelze in Abhängigkeit vom erstarrten Anteil im Ausgangszustand.....	47
2.15	Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstandes für ausgewählte VGF-Proben im Ausgangszustand.....	49
2.16	Kohlenstoffkonzentration und Sauerstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils im Ausgangszustand.....	53
3.1	Schema der van der Pauw Meßprobe.....	59
3.2	Leistungs- und Druckverlauf beim VGF-Prozeß.....	62

3.3	Schema der Gasreglung.....	64
4.1	Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze als Funktion des Gasdruckes im System.....	67
4.2	Kohlenstoffkonzentration als Funktion der Kristallnummer für Argon- bzw. Stickstoff-HDS.....	69
4.3	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kristallnummer für HDS mit unterschiedlich lang gelagerten Arsenchargen.....	71
4.4	Kohlenstoffkonzentration als Funktion der Kristallnummer für HDS mit und ohne Bor.....	74
4.5	Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kristallnummer für HDS mit und ohne Bor.....	75
4.6	Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Position im Kristall für diverse Bordotierungen.....	77
4.7	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils mit und ohne Gasspülung.....	83
5.1	Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit des Wassergehaltes des Bor- oxides für VGF-Kristalle.....	86
5.2	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des Wassergehaltes des Boroxides für VGF- und LEC-Kristalle.....	87
5.3	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für berußte und normale Synthese.....	89
5.4	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für Züchtung mit und ohne eingetauchten Grafitstab.....	91
5.5	mittlere Kohlenstoffkonzentration als Funktion der CO-Konzentration im Gas für VGF-Züchtung.....	96
5.6	Kohlenstoffkonzentration als Funktion der CO-Konzentration im Gas für VGF- und LEC-Kristalle.....	97
5.7	CO-Konzentration im Gas- und Volumenstrom am CO-Einlaß- bzw. Auslaßventil als Funktion des erstarrten Anteils.....	98
5.8	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für Sprung-Antwort-Experimente nach Änderungen der CO-Konzentration.....	99

5.9	CO-Konzentration im Gas und Volumenstrom am CO-Einlaß- bzw. Auslaßventil als Funktion des erstarrten Anteils.....	100
5.10	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für Sprung-Antwort-Experimente nach Änderungen der CO-Konzentration.....	100
5.11	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für Sprung-Antwort-Experimente nach Änderungen der CO-Konzentration für eine LEC-Züchtung und zwei VGF-Züchtungen.....	101
6.1	Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kohlenstoffkonzentration für VGF-GaAs.....	104
6.2	EL2-Konzentration als Funktion der Kristallnummer für LEC- und VGF-Kristalle.....	105
7.1	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für VGF-Kristalle aus Züchtungen ohne Gasspülung.....	109
7.2	Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für Kristalle mit gezielter Regelung der CO-Konzentration im Prozeßgas.....	110
7.3	Schema der für die Modellbildung berücksichtigten Transport-, Reaktions- und Segregationsvorgänge, sowie der Reservoirs in einer VGF-Anordnung..	112
7.4	Kohlenstoffkonzentration im Kristall und modellierter Verlauf, sowie CO-Konzentration im Prozeßgas als Funktion des erstarrten Anteils für eine LEC-Züchtung nach DOERING et al. [Doe90] und WARE et al. [War92].....	116
7.5	Kohlenstoffkonzentration im Kristall und modellierter Verlauf als Funktion des erstarrten Anteils für eine LEC-Züchtung nach MÜLLER [Mül94].....	117
7.6	Kohlenstoffkonzentration im Kristall und modellierter Verlauf als Funktion des erstarrten Anteils für zwei VGF-Sprung-Antwort-Experimente.....	119
7.7	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für 100 mm VGF-Kristalle mit optimiertem CO-Konzentrationsverlauf im Prozeßgas.....	120
7.8	Kohlenstoffkonzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für 150 mm VGF-Kristalle mit optimiertem CO-Konzentrationsverlauf im Prozeßgas.....	121

Abkürzungen, Symbole und Indizes

a_C	Kohlenstoffaktivität
Ar	Argon
As_{Ga}	Arsen auf Galliumplatz
AES	Atomemissionsspektroskopie
As_2O_3	Arsenoxid
$A_{B_2O_3}$	Boroxidfläche
B	Magnetische Flußdichte
B_2O_3	Boroxid
C_{As}	Kohlenstoff auf Arsenplatz
^{13}C	Kohlenstoffisotop
^{14}C	Kohlenstoffisotop
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
c_{melt}	Konzentration in der Schmelze
c_{solid}	Konzentration in der festen Phase
c_{gas}^i	Kohlenstoffkonzentration auf der Gasseite des Boroxides
c_{melt}^i	Kohlenstoffkonzentration an der Phasengrenzfläche Boroxid/GaAs-Schmelze
D	Diffusionskoeffizient
$D_{B_2O_3}^C$	effektiver Transportkoeffizient des Kohlenstoffs im Boroxid
$D_{B_2O_3}^O$	effektiver Transportkoeffizient des Sauerstoffs im Boroxid
δ	Dicke der Diffusionsgrenzschicht
\vec{E}	elektrisches Feld
FET	Field Effect Transistor
Φ	Phase
G	freie Enthalpie
GaAs	Galliumarsenid
Ga ₂ O ₃	Galliumoxid
GDMS	glow discharge mass spectroscopy

g_t	charakteristischer Exponent
g	erstarrter Volumenanteil
HDS	Hochdrucksynthese
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
$h_{B_2O_3}$	Höhe der Boroxidschicht
IR	infrared
\vec{j}	elektrische Stromdichte
k	Verteilungskoeffizient
k_0	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient
k_{eff}	effektiver Verteilungskoeffizient
LEC	liquid encapsulated Czochralski
LVM	localized vibrational modes (Spektroskopie)
MESFET	Metal-Semiconductor Field Effect Transistor
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_n	Elektronenbeweglichkeit
μ_p	Löcherbeweglichkeit
N_A	Konzentration flacher Akzeptoren
N_C	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
N_D	Konzentration flacher Donatoren
N_{DD}	Konzentration tiefer Donatoren
N_m	Anzahl Dotierstoffatome in der Schmelze
N_{melt}	Anzahl Dotierstoffatome in der Schmelze
N_s	Anzahl Dotierstoffatome in der festen Phase
N_{solid}	Anzahl Dotierstoffatome in der festen Phase
N_2	Stickstoff
$N_{B_2O_3}^C$	Anzahl der durch das Boroxid transportierten Kohlenstoffatome
N_R^C	Anzahl der reagierenden Kohlenstoffatome in der GaAs-Schmelze
N_R^O	Anzahl der reagierenden Sauerstoffatome in der GaAs-Schmelze
N_{res}^O	Sauerstoffreservoir
$N_{B_2O_3}^O$	Anzahl der durch das Boroxid transportierten Sauerstoffatome

N_{melt}^C	Anzahl Kohlenstoffatome in der GaAs-Schmelze
N_{melt}^O	Anzahl Sauerstoffatome in der GaAs-Schmelze
oc-O _{As}	Sauerstoff-off-Zentrum
O _{ges}	Gesamtsauerstoffkonzentration
O _i	Sauerstoff auf Zwischengitterplatz
pBN	pyrolytisches Bornitrid
p _{CO}	CO-Partialdruck
PP	Polypropylen
ppba	parts per billion Atome
ppmV	parts per Million Volumen
ppmW	parts per Million Gewicht
q	Elementarladung
r	Hall-Faktor
rf SSMS	radio frequency spark source mass spectroscopy
R _H	Hall-Koeffizient
$R^{c,o}$	transportkinetische Konstante
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	elektrische Leitfähigkeit
v	Kristallisationsgeschwindigkeit
S ₀	konstanter Faktor
U _H	Hall-Spannung
VB	vertical Bridgman
VCZ	vapour pressure controlled Czochralski
VGF	vertical gradient freeze
V_{melt}	Schmelzenvolumen
X _{As}	Arsenmolenbruch
X _B	Bormolenbruch
X _C	Kohlenstoffmolenbruch
X _{Ga}	Galliummolenbruch
X _N	Stickstoffmolenbruch
X _O	Sauerstoffmolenbruch

1. Einleitung

Neben dem Silizium ist das Galliumarsenid (GaAs) der meistverwendete Substratwerkstoff der Halbleiterindustrie. Betrachtet man die erzeugte Substratfläche als Vergleichsparameter, so entfallen 99 % auf Silizium und ca. 0,9 % auf GaAs. Die verbleibenden 0,1 % verteilen sich auf alle anderen Substratwerkstoffe. Gegenüber dem Silizium zeichnet sich das GaAs durch eine ca. achtfach höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aus, was es für die Herstellung von Hochfrequenzbauelementen interessant macht. Hinzu kommt die Möglichkeit, semi-isolierendes Verhalten im GaAs einzustellen, was die Erzeugung von isolierenden Schichten für die Isolation der nebeneinander befindlichen Bauelemente überflüssig macht. Die Bandstruktur des GaAs ist in der Abbildung 1.1 dargestellt. Aus der Abbildung 1.1 wird ersichtlich, daß im GaAs ein direkter Übergang vom Valenzband in das Leitungsband am Γ -Punkt erfolgt, was in der Abbildung durch den Pfeil gekennzeichnet ist. Die Energielücke beträgt dort 1,424 eV. Das Leitungsband weist am Γ -Punkt eine starke Krümmung auf, was eine geringe effektive Elektronenmasse von $m_{\text{eff}}=0,063 m_0$ nach sich zieht. Dies verursacht eine hohe Elektronenbeweglichkeit. Wegen des direkten Band-Band-Überganges kann Licht emittiert werden. Das ist die Voraussetzung für die Nutzung als opto-elektronischer Substratwerkstoff.

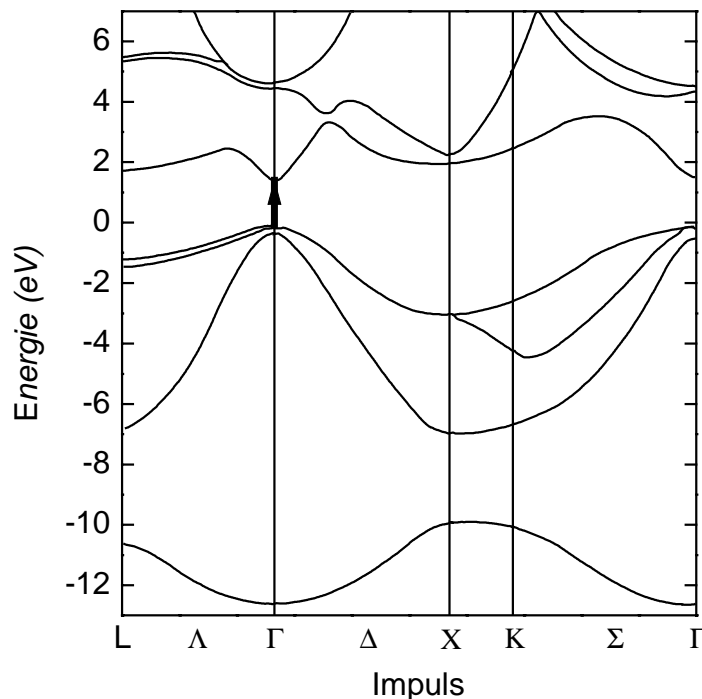


Abbildung 1.1: Bandstruktur von GaAs

Die Eignung für Hochfrequenzbauelemente führte zur Benutzung von GaAs für die in den Geräten der Mobilkommunikation verwendeten Leistungsverstärker und Schalter. Die zu Beginn der 90-iger Jahre des vergangenen Jahrhunderts von der Firma Cray initiierte Verwendung als Bauelementesubstrat für Prozessoren für Supercomputer setzte sich, auch wegen der rasanten Entwicklung der Prozessoren auf Siliziumbasis, nicht durch.

Die III-V-Verbindungshalbleiterindustrie erlitt, nachdem sie in den Jahren 1990 bis 2000 stetig mit mindestens 30% jährlich gewachsen war, im Jahre 2001 erstmals zeitgleich mit der siliziumbasierten Halbleiterindustrie einen massiven Markteinbruch. Dies deutet auf den erreichten Status eines Massenmarktes auf Konsumentenbasis hin. Bei genauer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, daß nur der Teil der Industrie, der sich mit der Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen beschäftigt, von dieser Krise betroffen war. Die Welt der III-V-Optoelektronik, genannt seien hier die high brightness LEDs im Farbspektrum von Gelb bis Rot und die GaAs-basierten Laser, war von diesem Einbruch völlig unbeeinflusst. Da der III-V-Mikroelektronikmarkt auf dem Einsatz von semi-isolierendem GaAs-Substraten basiert, kann diese Marktentwicklung gut anhand der verkauften Waferfläche [STA99], [STA04], [STA05] nachvollzogen werden. Deren Verlauf in den entsprechenden Jahren ist in der Abbildung 1.2 dargestellt.

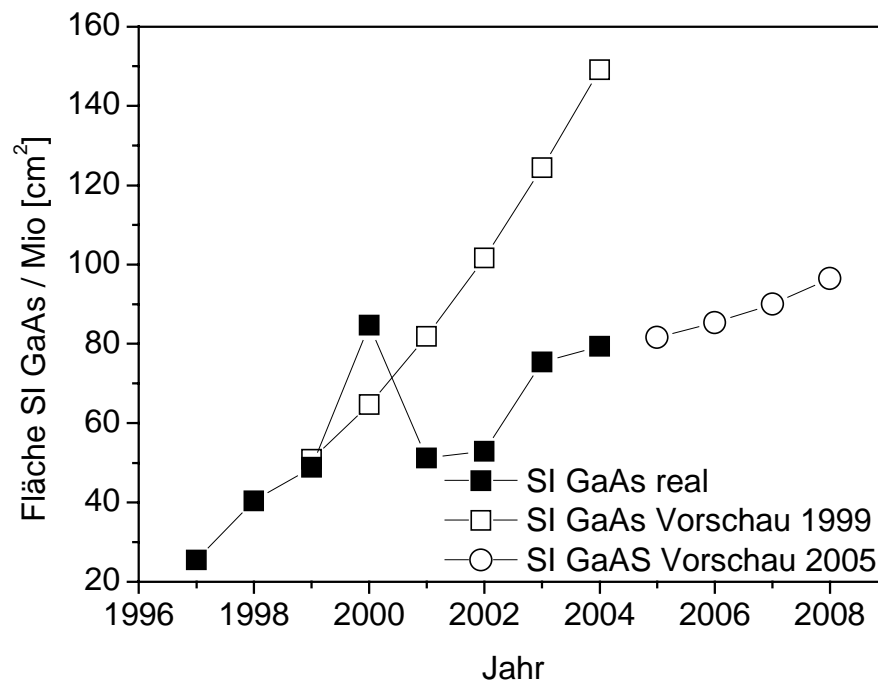


Abbildung 1.2: Verkaufte Waferfläche semi-isolierendes GaAs auf dem Freihandelsmarkt in den Jahren 1997 bis 2008 [STA99], [STA04], [STA05]

Ursache für diesen Markteinbruch war die alleinige Fokussierung des Produktspektrums der mikroelektronischen Bauelemente auf GaAs-Basis auf den Konsumentenmarkt der Mobilfunkkommunikation. Die einfach zu erschließenden Märkte in Amerika, den Industrieländern Asiens und Westeuropas waren gesättigt. Damit brach das gewohnte Wachstum, daß durch die ständig steigende Anzahl von Neuverträgen mit Telefonkunden erzielt worden war, zusammen. Begleitet war das ehemals rasante Wachstum vom Aufbau erheblicher Lagerbestände in allen Wertschöpfungsstufen. Die Zeit nach dem Einbruch war von der Konsolidierung der Lagerbestände in allen Wertschöpfungsstufen auf ein kaufmännisch vertretbares Niveau gekennzeichnet. Das erklärt die zweijährige Abweichung vom generellen Wachstum in den Jahren 2001 und 2002. Daran schließt sich die Zeit eines moderaten Wachstums durch Neuabschlüsse an. Der maßgebliche Sockelbetrag von 80 bis 90% des Marktvolumens wird jedoch derzeit durch das Ersatzgeschäft, den Tausch alter gegen neue Telefongeräte, realisiert. Dafür müssen ständig neue Ideen in die bestehenden Geräte implementiert werden. Das zeigt sich in der Ergänzung der grundsätzlichen Telefonfunktion durch z.B. eine Digitalkamera, mp3-Player, Organizerfunktionen etc..

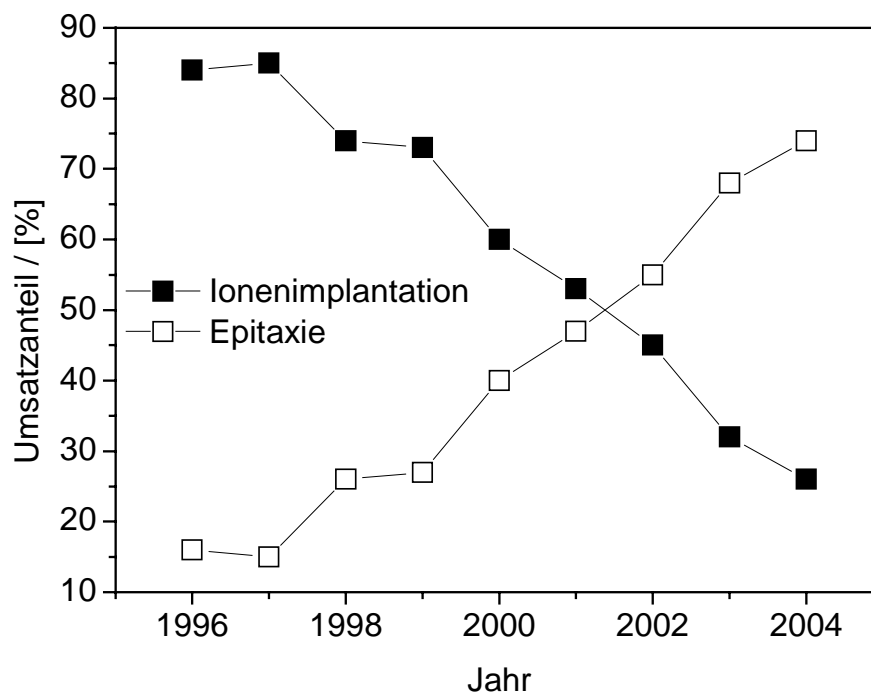


Abbildung 1.3: Umsatzanteil der mittels Ionenimplantation bzw. Epitaxie erzeugten Bauelemente an der gesamten GaAs-Bauelementefertigung auf SI-GaAs-Substraten [STA96], [STA98], [STA99], [STA00], [STA02], [STA04]

Schon beginnend ab Mitte der 90-iger Jahre des letzten Jahrhunderts etablierte sich der Trend der Bauelementeindustrie, sich bei der Erzeugung der p- und n-leitenden Schichten weg von der Implantation und hin zur Epitaxie zu bewegen. Dieser Trend ist in der Abbildung 1.3 dargestellt.

Die epitaktisch erzeugten Schichten gestatten einen deutlich schärferen Übergang zwischen den n-leitenden und den p-leitenden Schichten, im Vergleich zur implantierten p-Wanne bei FET's. Das führt zur Möglichkeit der Verringerung der Bauelementgröße und dadurch zur Erhöhung der Integrationsdichte. Zusätzlich kann das Bauelement durch Einbringen von Pufferschichten nahezu unabhängig von den Substrateigenschaften gemacht werden, soweit dieses nur semi-isolierend ist.

Dieser Übergang war jedoch trotz der Möglichkeiten, sich unabhängig von der elektrischen und strukturellen Qualität des Substrates zu machen, begleitet vom Übergang von versetzungsreichen, mit dem LEC-Verfahren hergestellten Substraten, hin zu versetzungsarmen, mittels VB oder VGF-Verfahren hergestellten Substraten. Dieser Trend wird durch die Abbildung 1.4 verdeutlicht. Der massive Einbruch der verkauften LEC-Waferfläche im Jahr 2001 ist allerdings nicht dem Übergang von der Ionenimplantation zur Epitaxie geschuldet, sondern dem nahezu kompletten Wegfall der digitalen Bauelemente aus dem Produktportfolio zuzuschreiben, die vorher ca. 40% der umgesetzten Fläche ausmachten.

Deutlich wird aber, daß das gegenwärtige Marktwachstum vor allem durch das Anwachsen des VGF- und VB-Marktes getragen wird. Deshalb stellte sich schon ab Mitte der 90-iger Jahre des letzten Jahrhunderts für ein wachstumswilliges Unternehmen die Aufgabe, sich mit der Entwicklung einer VGF- oder VB-Technologie auseinanderzusetzen. Dem trugen die Freiberger Compound Material GmbH Rechnung, indem ab 1996 eine VGF-Technologie entwickelt und ab 1998 in die Fertigung eingeführt wurde.

Entgegen der oben gemachten Aussage, daß die Epitaxie in der Lage ist, sich von der elektrischen und strukturellen Qualität des Substrates unabhängig zu machen, begann aus Gründen der Kostensenkung eine Einschränkung der Eigenschaftsfenster der Substrate. Diese Kostensenkung wird durch die Minimierung der Dicke der Pufferschichten zwischen Substrat und den die Bauelemente bildenden epitaktischen Schichten und eine dadurch bedingte Verringerung der Prozesszeiten realisiert. Damit steigt der Einfluß des Substrates auf die Bauelementeparameter.

Ein klar definierter Einfluß der strukturellen Qualität der Substrate, darunter soll hier die Versetzungsdichte der Substrate verstanden werden, auf die Bauelementqualität konnte bis jetzt nicht schlüssig nachgewiesen werden. Trotzdem wird von den meisten Substratanwendern zunehmend versetzungsarmes Material bevorzugt. Dieser Trend ist eindeutig der Abbildung 1.4 zu entnehmen.

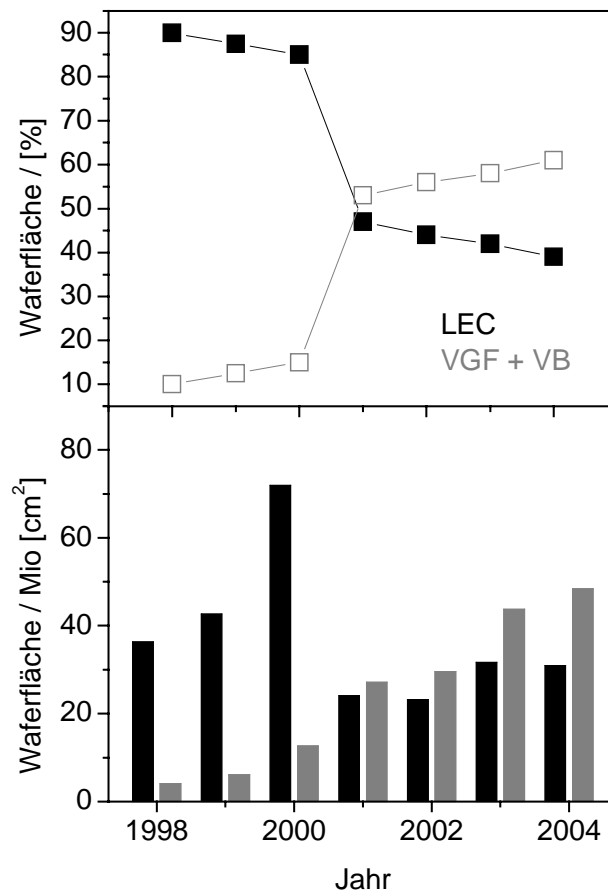


Abbildung 1.4: Auf dem Freihandelsmarkt in den Jahren 1998 bis 2004 verkaufte SI-GaAs-Waferfläche die nach dem LEC-Verfahren bzw. nach dem VGF+VB-Verfahren hergestellt wurden [STA98], [STA99], [STA00], [STA02], [STA04]

Eine klare Abhängigkeit weisen die Bauelementeparameter vom Substratwiderstand auf. Nach dem weitgehenden Wegfall der Pufferschichten wird das semi-isolierende Substrat als Isolator zwischen den Bauelementestrukturen verwendet. Wird der Substratwiderstand zu niedrig, fließen Leckströme. Um dem entgegenzuwirken, sind in den meisten Spezifikationen aus der Zeit nach 2001 die spezifischen elektrischen Widerstände auf Werte größer $1 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ festgelegt worden. Da, wie im Kapitel zum Kompensationsverhalten später ausgeführt wird, der Widerstand des semi-isolierenden GaAs, bei

konstanter EL2-Konzentration, von seiner Kohlenstoffkonzentration bestimmt wird, macht sich eine Kontrolle dieser Kohlenstoffkonzentration notwendig, da der mit dem Vorlaufmaterial eingetragene Kohlenstoff, im Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten des Kohlenstoffs im GaAs, nicht hinreichend ist, semi-isolierendes Verhalten entlang der gesamten Kristalllänge zu garantieren. Für nach dem LEC-Verfahren hergestellte GaAs-Kristalle ist diese Kontrollmöglichkeit bekannt und in die am Markt etablierten Züchtungstechnologien integriert. Für das VGF-Verfahren ist zum Thema Kohlenstoffregelung bei der Kristallzüchtung nahezu nichts publiziert.

Die Entwicklung dieser technologischen Möglichkeit, der Kohlenstoffregelung für das VGF-Verfahren, soll in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden.

Die Untersuchung des Themas beginnt im Kapitel 2 mit Ausführungen zu Störstellen in GaAs und deren Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Kristalle. Dabei wird insbesondere der Einfluß der Kohlenstoff- und der Sauerstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand der Kristalle herausgearbeitet. Im Anschluß daran erfolgt anhand der verfügbaren Literatur die Analyse des aktuellen Standes zur Kohlenstoffkontrolle bei der GaAs-Züchtung. Für die Beurteilung der prinzipiellen Möglichkeiten innerhalb des Züchtungssystems werden dann thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen durchgeführt, gefolgt von Ausführungen zur experimentellen Ausgangssituation zu Beginn der Arbeiten. Geschlossen wird dieses Kapitel von einer präzisierten Aufgabenstellung für die Bearbeitung des Themas.

2. Stand der Technik bei der GaAs-Einkristallzüchtung

2.1 Allgemeine Eigenschaften und Kristallzüchtungsverfahren

2.1.1 Das GaAs-Phasendiagramm

Bei dem während der Massivkristallzüchtung näherungsweise vorliegenden thermodynamischen Gleichgewicht erzeugt man nahezu stöchiometrisches GaAs, das in der Zinkblendestruktur kristallisiert. Das Phasendiagramm für GaAs ist in der Abbildung 2.1 dargestellt.

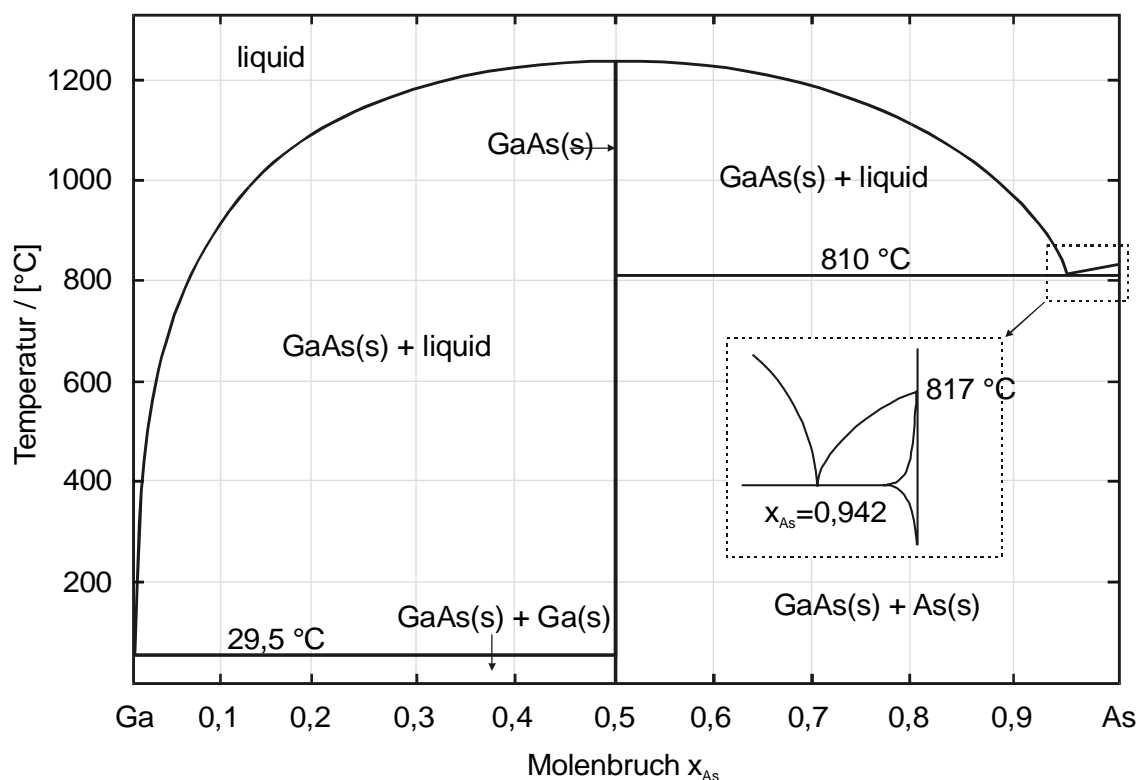


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für GaAs nach WENZL et al. [Wen93]

In der Abbildung 2.1 liegt der kongruente Schmelzpunkt des GaAs bei $T=1238^{\circ}\text{C}$. Auf der arsenreichen Seite ist das System eutektischer Natur. Dieses Eutektikum liegt bei

einem Arsenmolenbruch von ca. 0,92. Die Lage des Eutektikums und die Eutektikale hängen von den für die Modellierung verwendeten Daten ab. Sie differieren deshalb von Autor zu Autor. Auf der Galliumseite des Systems liegt ein entartetes Eutektikum am Schmelzpunkt des Galliums von 29,5°C vor.

Der Arsendampfdruck über der Schmelze, der für die offenen Züchtungsverfahren eine Flüssigkeitskapselung erzwingt, hängt stark von der Temperatur der Schmelze und ihrem Arsenmolenbruch ab. Ein berechnetes Phasendiagramm mit Isobaren ist in der Abbildung 2.2 dargestellt.

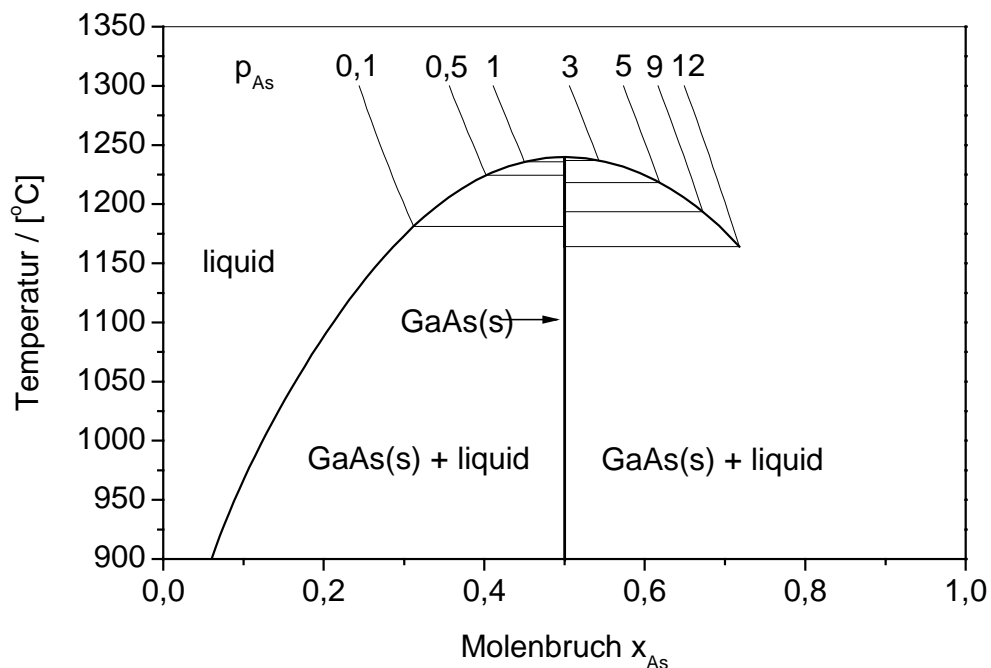


Abbildung 2.2: Berechnetes Phasendiagramm mit Isobaren für den Arsendampfdruck über der Schmelze nach WENZL et al. [Wen93]

Für den kongruenten Schmelzpunkt werden verschiedene Dampfdrücke in der Literatur angegeben, z.B. [Tma84], [Heg90], [Mat94], die zwischen 0,7 bar und 2 bar schwanken. Der mit der Überhitzung der Schmelze schnell anwachsende Arsenpartialdruck muß bei der technologischen Realisierung der Kristallzüchtungsverfahren beachtet werden, da davon die Wahl des notwendigen Gasdruckes in der Züchtungsapparatur abhängt, der ein Ausdampfen des Arsens vermeiden soll. Vermieden wird das Abdampfen des Arsens aus der GaAs-Schmelze bei den flüssigkeitsgekapselten Verfahren durch die Diffusionsbarriere Boroxidschmelze über der GaAs-Schmelze. Oberhalb dieser Boroxidschmelze muß ein genügend hoher Inertgasdruck gewählt werden, damit das Sieden der GaAs-

Schmelze verhindert wird. Bei den nicht flüssigkeitsgekapselten Verfahren mit Arsenatmosphäre muß das Abdampfen nicht verhindert werden. Bei diesen Verfahren korrespondiert die Zusammensetzung der GaAs-Schmelze mit der über ihr befindlichen Atmosphäre. Auf diese Weise läßt sich die Stöchiometrie der Schmelze über den Arsenpartialdruck in der Atmosphäre einstellen. Diese Option ist bei den flüssigkeitsgekapselten Verfahren nicht vorhanden. Für die beim VGF/VB-Verfahren häufig zur Anwendung kommenden Ampullenverfahren ist dieser Dampfdruck ganz besonders wichtig, da er zu einer Ampullendeformation führen kann, da das für die Ampullen verwendete Quarzglas bei GaAs-Schmelztemperatur schon erweicht.

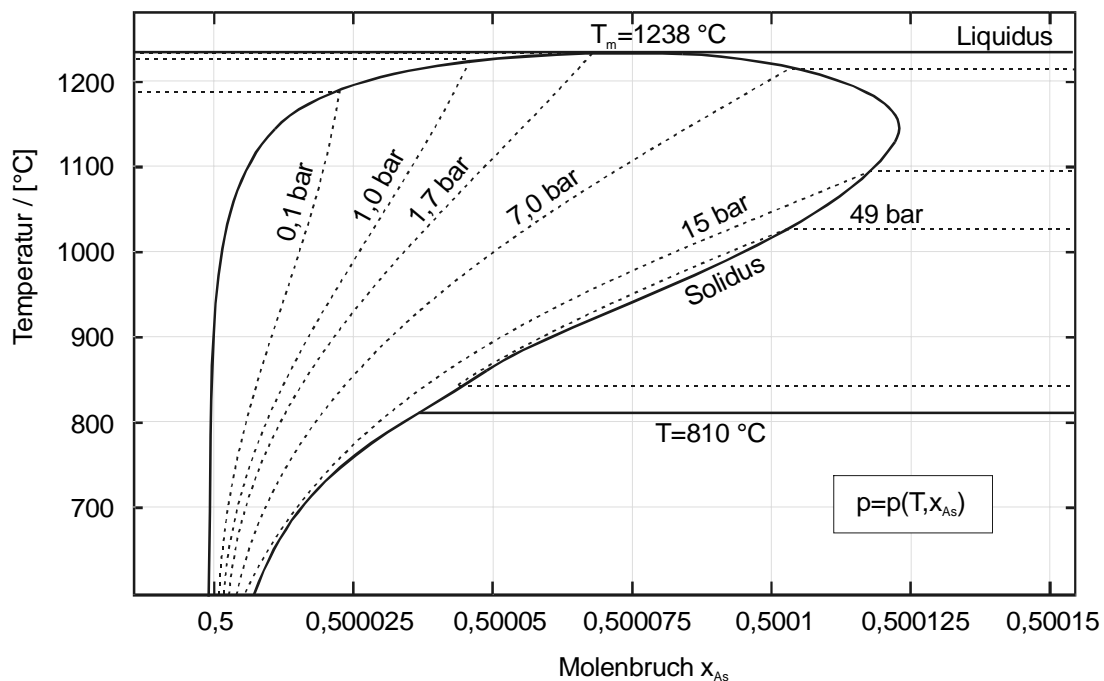


Abbildung 2.3: Berechnetes Homogenitätsgebiet des GaAs nach DREYER UND DUDERSTADT [Dre04]

Für das GaAs-System wurde auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse, basierend auf den vorhandenen Arsenausscheidungen, die Existenz eines Homogenitätsgebietes nachgewiesen. In der Abbildung 2.3 ist ein berechnetes Homogenitätsgebiet für GaAs dargestellt.

Der berechnete kongruente Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich auf der Arsenseite des Systems. Das bei hohen Temperaturen vorhandene Homogenitätsgebiet des GaAs weist eine retrograde Löslichkeit für das Arsen bei sinkender Temperatur des Systems aus. Diese kleiner werdende Löslichkeit für die Komponente Arsen macht sich in der Praxis durch das Auftreten von Arsenausscheidungen bemerkbar. Diese stellen im einkristallinen GaAs eine

zweite, wenn auch fein verteilte Phase dar. Für das beim Tempern von GaAs interessierende Problem der Wiederauflösung von Arsenausscheidungen beschreibt dieses Homogenitätsgebiet den Temperatur- und Zusammensetzungsbereich, in den der zu tempernde Kristall gebracht werden muß, um eine vollständige Rücklösung des ausgeschiedenen Arsens im Kristallgitter zu ermöglichen. Die innerhalb des Homogenitätsgebietes verlaufenden Isobaren beschreiben den Dampfdruck über der in Auflösung befindlichen flüssigen Arsenphase, wenn ein GaAs-Kristall von niedrigeren Temperaturen kommend in diesen Temperaturbereich gebracht wird. Interessant ist, das bei konstanter Zusammensetzung und steigender Temperatur innerhalb des Homogenitätsgebietes der Druck geringer wird. Deutlich wird dies am Verlauf der Isobaren, die innerhalb des Homogenitätsgebietes in Richtung auf steigende Arsenkonzentrationen abbiegen. Dieser Sachverhalt liegt an der steigenden Löslichkeit von Arsen im festen GaAs mit steigender Temperatur.

2.1.2 Verfahren zur Massivkristallzüchtung von GaAs

Umfassende Beschreibungen der Verfahren zur Massivkristallzüchtung, auch für die des GaAs, finden sich bei HURLE [Hur94] und SCHEEL UND FUKUDA [Sch03]. Einen Überblick für die gegenwärtig für die Massenproduktion eingesetzten Verfahren für die Züchtung von GaAs-Einkristallen findet sich bei RUDOLPH UND JURISCH [Rud99]. Die verwendeten Verfahren lassen sich nach offen oder geschlossen, in Bezug auf die Verwendung einer Hermetisierung des inneren Züchtungsraumes, nach der Größe der verwendeten Temperaturgradienten und nach der Einteilung Czochralski- oder Bridgmanverfahren unterscheiden. Im folgenden sollen kurz die einzelnen kommerziell verwendeten Verfahren in ihren Grundsätzen beschrieben werden.

2.1.2.1 Das LEC-Verfahren

Das **L**iquid **E**ncapsulated **C**zochralski Verfahren ist eine Variante des Czochralski-Verfahrens, wie es auch für die Einkristallzüchtung von Silizium verwendet wird. Für die Züchtung von Verbindungshalbleitern mit flüchtiger Komponente, wie im Falle GaAs das

Arsen, wurde von MULLIN et al. [Mul65] das Czochralski-Verfahren durch die Verwendung einer Abdeckschmelze modifiziert. Eine schematische Darstellung des LEC-Verfahrens findet sich in der Abbildung 2.4 links. Der Ofenaufbau ist durch seine offene Konstruktion gekennzeichnet, der einen Gasaustausch zwischen den heißen Gebieten im Innenraum zwischen den Heizern, in dem die eigentliche Kristallzüchtung realisiert wird und der kalten Kesselwand ermöglicht.

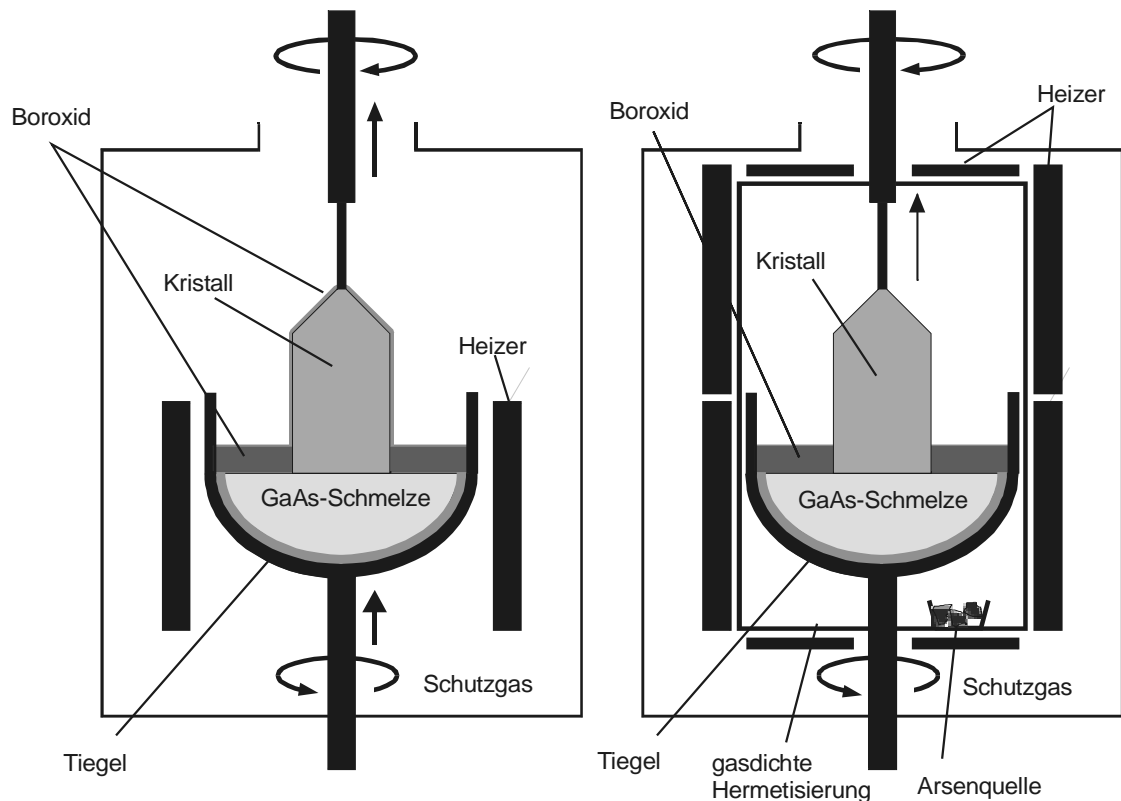


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines LEC-Züchtungsaufbaues links und eines VCZ-Züchtungsaufbaues rechts

Diese Offenheit des Systems wird auch für den Stofftransport zwischen den heißen und den kalten Bereichen genutzt, der sich dadurch manifestiert, daß nach jeder Züchtung ein Belag an der Kesselwand feststellbar ist. Für die Formung des für die Einkristallzüchtung notwendigen Temperaturfeldes können sowohl Ein- als auch Mehrheizeraufbauten verwendet werden. Die Mehrheizeraufbauten lassen einen größeren Spielraum bei der Gestaltung der Temperaturgradienten. Da die Temperaturgradienten, wegen der häufig vorhandenen Nichtlinearität der Temperaturfelder oft nicht konstant sind, stellt die Größe der Temperaturgradienten ein mittelbares Maß für die Spannungen im wachsenden Kristall

und darüber für die zu erwartende Versetzungsdichte dar. Die verwendeten Temperaturgradienten reichen von ca. 100 K/cm bis ca. 150 K/cm.

Der offene Gasraum gestattet eine problemlose Einflußnahme auf den Systemdruck und die Zusammensetzung der Gasphase. Die offene Gestaltung der Ofenkonstruktion erzeugt turbulente Gasströmungen, die schwierig zu beherrschen sind und Einfluß auf die Verhältnisse des Wachstumsgeschehens an der Kontaktstelle zwischen GaAs-Kristall, GaAs-Schmelze und Boroxidabdeckerschmelze nehmen. Die Neigung zur Turbulenz der Gasströmungen wird durch den verwendeten Inertgasdruck beeinflusst und nimmt mit größer werdendem Gasdruck zu. Die üblicherweise verwendeten Gasdrücke während der LEC-Züchtung von GaAs reichen von 2 bis ca. 25 bar.

Damit eine erfolgreiche Kristallzüchtung realisiert werden kann, muß in der Schmelze künstlich eine physikalisch umgekehrte thermische Anordnung erzeugt werden. Der wachsende Kristall wird nach oben aus der Schmelze abgezogen, d.h. an der Oberseite der Schmelze muß deren kälteste Position sein. Diese instabile Schichtung führt zu turbulenten Strömungen in der GaAs-Schmelze, die durch die Begrenzung der Schmelzhöhe und durch Tiegel- und Kristallrotation erzwungene Strömungen beherrscht werden kann.

Die nach dem LEC-Verfahren hergestellten semi-isolierenden Kristalle sind durch einen gut kontrollierten axialen Verlauf der Kohlenstoffkonzentration und demzufolge einen gut kontrollierten spezifischen elektrischen Widerstand gekennzeichnet. Die mesoskopische elektrische Homogenität kann durch an die Züchtung angeschlossene Temperbehandlungen, die der Umverteilung des Arsenhaushaltes im Größenmaßstab der Zellulärstruktur dienen, noch verbessert werden. Die Versetzungsdichte der Kristalle schwankt in Abhängigkeit vom Kristalldurchmesser zwischen 0,2 und $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Kommerziell in großen Stückzahlen werden nach dem LEC-Verfahren hergestellte Wafer mit einem Durchmesser von 2“ bis 150 mm vertrieben. In der Literatur wird auch über die Herstellung von 200 mm LEC-Kristallen berichtet [Sei01]. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten betragen typischerweise zwischen 5 und 10 mm/h.

In der Abbildung 2.4 rechts befindet sich eine schematische Darstellung eines VCZ-Züchtungsaufbaues. Das **V**apour Pressure Controlled **C**zochralski Verfahren ist eine Variation des Czochralski-Verfahrens, das der Reduktion der Temperaturgradienten dient. Die steilen Temperaturgradienten beim LEC-Verfahren werden benötigt, um eine oberflächliche Zersetzung der GaAs-Kristalle nach dem Auftauchen aus der Boroxid-

abdeckung durch das Abdampfen des Arsens zu vermeiden. Für die Reduktion der Gradienten stehen zwei Varianten zur Verfügung. Die totale Einkapselung von Kristall und Schmelze durch Boroxid (fully encapsulated Czochralski Verfahren) z.B. nach KOHDA et al. [Koh85], oder der Aufbau einer Arsenatmosphäre im Gasraum über dem Kristall durch das VCZ-Verfahren. Diese Arsenatmosphäre wird entweder durch die totale, gasdichte Kapselung des kompletten heißen Züchtungsraumes, oder nach HASHIO et al. [Has96] durch das Eintauchen einer Glocke, die den wachsenden Kristall umschließt, in die Boroxidabdeckschmelze und die Verwendung einer Arsenquelle realisiert. Detaillierte Informationen zu einem möglichen VCZ-Aufbau finden sich bei RUDOLPH et al. [Rud03]. Die beim VCZ-Verfahren angewendeten Temperaturgradienten reichen von 15 bis 35 K/cm und sind damit ca. den Faktor fünf kleiner als beim LEC. Daraus resultiert auch die deutlich geringere Versetzungsdichte von nur rund 20000 cm^{-2} [Rud03] für 150 mm Kristalle, was etwa den Faktor fünf weniger ist, als beim klassischen LEC. Die mittlere Versetzungsdichte nimmt dabei mit größer werdendem Durchmesser zu. Die radiale Versetzungsdichte eines nach dem VCZ-Verfahren hergestellten Kristalls zeigt nach RUDOLPH UND JURISCH [Rud99] einen U-förmigen Verlauf, im Unterschied zu nach dem LEC-Verfahren gezüchteten Kristallen, die einen W-förmigen Verlauf aufweisen. Korrespondierend mit der Versetzungsdichte kann nach RUDOLPH et al. [Rud03] der Zelldurchmesser der von den Versetzungen gebildeten Zellen bis zu 1 mm betragen.

In der kommerziellen Fertigung von GaAs spielt das VCZ-Verfahren derzeit keine Rolle. Es ist technisch wesentlich aufwendiger als das LEC-Verfahren und erreicht nicht die geringen Versetzungsdichten wie die VGF/VB-Verfahren.

2.1.2.2 Das VB- und das VGF-Verfahren

Als Verfahren mit geringen Temperaturgradienten werden das **V**ertical **B**ridgman- und das **V**ertical **G**radient **F**reeze-Verfahren in der kommerziellen Fertigung von GaAs-Kristallen verwendet. Die Anwendung des VGF-Verfahrens für die III-V-Verbindungshalbleiter-Kristallzüchtung wurde erstmals von GAULT et al. [Gau86] publiziert. Eine schematische Darstellung für das VB- und das VGF-Verfahren findet sich in der Abbildung 2.5. Die beiden Verfahren existieren sowohl als offene Verfahren mit Flüssigkapselung unter Boroxid, als auch unter Verwendung einer Arsenatmosphäre,

sowohl mit als auch ohne Boroxidabdeckung. Die Arsenatmosphäre wird in geschlossenen Quarzglasampullen mittels Arsenzuwaage oder mit temperierter Arsenquelle erzeugt. Die Verwendung geschlossener Quarzglasampullen beschränkt den regelnden Zugriff auf die Zusammensetzung und den Druck in der Gasphase über dem wachsenden Kristall. Wird ein offener Züchtungsaufbau wie beim LEC-Verfahren verwendet, ist keine Beschränkung für den Zugriff auf die Atmosphärenzusammensetzung zu erwarten. Damit sollten die gleichen Möglichkeiten der Einflussnahme auf die Kohlenstoffkonzentration der Kristalle durch Kontrolle der Gasphasenzusammensetzung, wie vom LEC her bekannt, vorhanden sein.

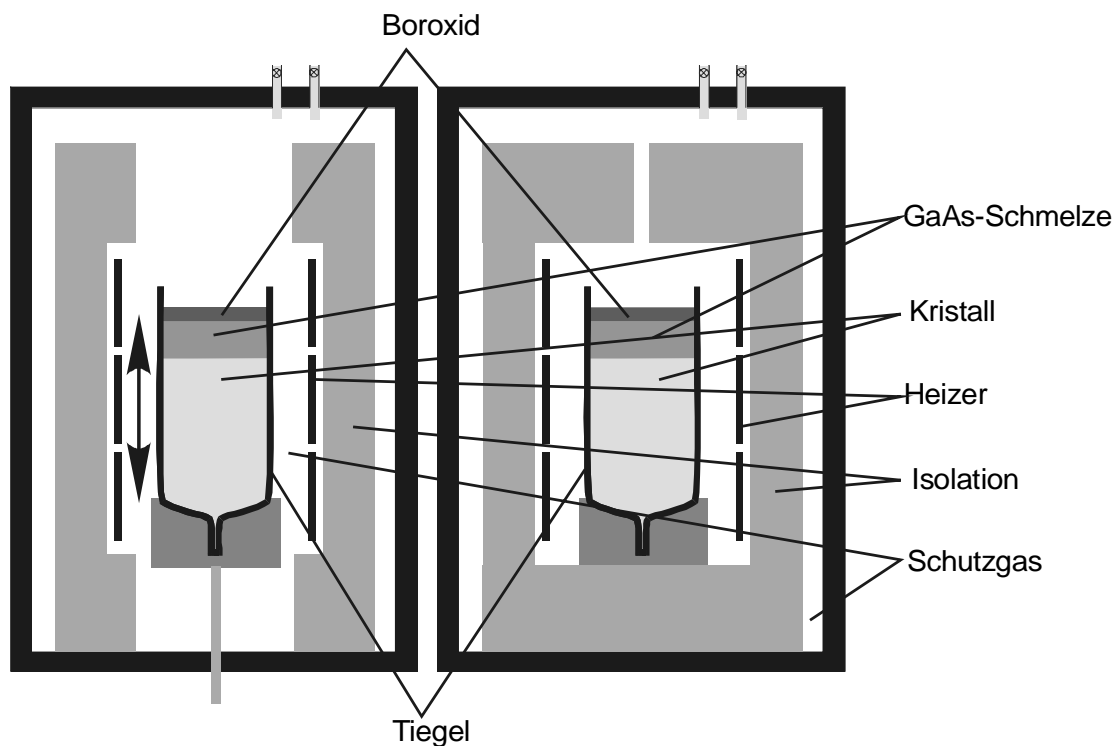


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung für einen VB-Ofenaufbau links und einen VGF-Ofenaufbau rechts jeweils ohne Quarzglasampulle

Die Kristallzüchtung nach beiden Verfahren erfolgt nach dem Aufschmelzen des im Tiegel befindlichen GaAs und dem Anschmelzen des in einem Keimkanal am unteren Ende des Tiegels befindlichen Keimes, durch Verschiebung eines Temperaturfeldes (VGF), oder die Verschiebung des Tiegels oder Ofens und damit des Temperaturfeldes nach oben. Die Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt dabei um 3 mm/h.

Wegen der Vermeidung von durch Gaskonvektion hervorgerufenen Temperaturfluktuationen wird der Züchtungsaufbau bei den Niedriggradientenverfahren gut gekapselt.

Zusätzlich wird der verwendete Gasdruck in den Züchtungsanlagen auf das notwendige Minimum von etwas über 2 bar, daß zur Unterdrückung des Siedens der Schmelze und damit der Unterdrückung eines Arsenverlustes notwendig ist, beschränkt.

In der Literatur wird von 3 bis 10 K/cm für die eingesetzten Temperaturgradienten berichtet. Da bei diesen Verfahren die Herstellung versetzungsarmer Kristalle im Vordergrund steht, wird auf die Einstellung konstanter Gradienten und die Minimierung der Nichtlinearitäten der Temperaturfelder geachtet. Das führt zu geringeren Spannungen in den Kristallen und damit zu geringeren Versetzungsdichten. Die publizierten Versetzungsdichten für semi-isolierendes GaAs, das nach dem VGF/VB-Verfahren hergestellt wurde, schwanken je nach Durchmesser zwischen $0,5$ und $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Dabei ist eine Zunahme der Versetzungsdichte mit größer werdendem Durchmesser festzustellen. Der Durchmesser der von den Versetzungen gebildeten Zellen beträgt dabei bis zu 3 mm. Gezüchtet werden kommerziell Kristalle mit Durchmessern von 2“ bis 150 mm [Liu96], [Kaw96], [Bün01]. Über die Züchtung von 200 mm GaAs-Kristallen nach dem VGF-Verfahren wird von STENZENBERGER et al. [Ste03] berichtet.

2.2 Störstellen in GaAs

2.2.1 Allgemeines zum Kompensationsverhalten von GaAs

Das Kompensationsverhalten von GaAs wird von dessen Störstellenhaushalt bestimmt. Dieser setzt sich aus intrinsischen Störstellen, solchen die das GaAs selbst ausbildet und extrinsischen Störstellen, solchen die durch Dotier- oder Verunreinigungselemente verursacht werden, zusammen. Die energetische Lage einiger ausgewählter Störstellen in GaAs zeigt das in Abbildung 2.6 dargestellte schematische Bändermodell. Die Zahlen kennzeichnen dabei die jeweilige Lage der Störstelle unterhalb des Leitungsbandes für Donatoren bzw. oberhalb des Valenzbandes für Akzeptoren. Je nach Lage der Störstellen in Bezug auf die jeweilige Bandkante unterscheidet man flache Akzeptoren und Donatoren bzw. tiefe Akzeptoren und Donatoren. Flach bedeutet in diesem Zusammenhang nahe der jeweiligen Bandkante, tief heißt weit von der Bandkante entfernt.

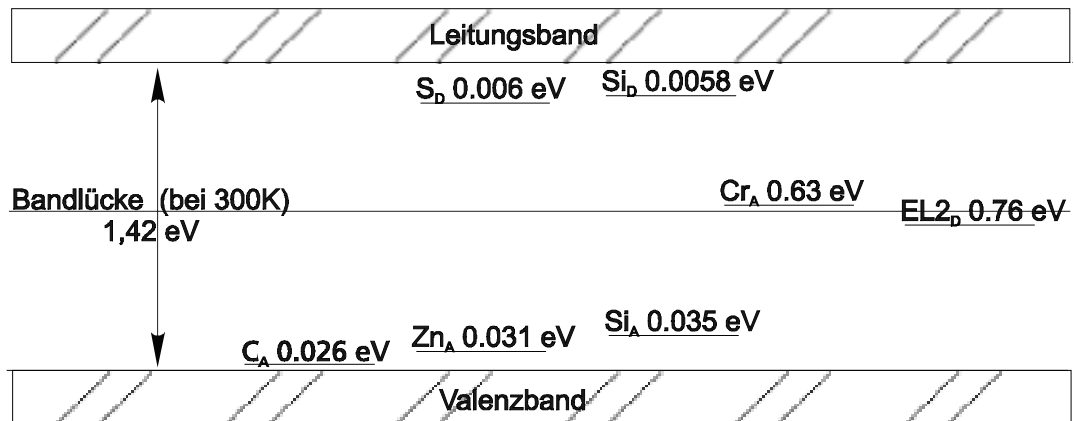


Abbildung 2.6: Schematisches Bändermodell von GaAs mit einigen ausgewählten Störstellen und ihrer Energie in Bezug auf die jeweilige Bezugsbandkante

Für die industrielle Halbleiterfertigung interessant sind dabei drei Gruppen von Störstellen.

Bei der ersten Gruppe handelt es sich um Störstellen extrinsischen Ursprunges, mit deren Hilfe sich technologisch interessante Veränderungen des spezifischen elektrischen Widerstandes zielgerichtet einstellen lassen, z.B. Te, Si, C, Zn, Cr, B, O. Unter solchen zielstrebig eingebrachten Elementen, sollen im weiteren Dotierelemente verstanden werden.

Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen extrinsischen Störstellen, die aus den Elementen gebildet werden, die aus Verunreinigungen der verschiedenen technologischen Prozeßschritte herrühren. Diese sollen im folgenden unter dem Begriff Restverunreinigungen verstanden werden.

Die dritte Gruppe beinhaltet die zahlreichen intrinsischen Störstellen, die sich so pauschal nicht nach Akzeptor und Donator unterscheiden lassen. Wegen ihrer häufig sehr geringen Konzentration, außer EL2 und EL3, können sie für die hier durchgeführten Betrachtungen vernachlässigt werden.

Als semiisolierend wird GaAs mit einem spezifischen elektrischen Widerstand $> 1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ bezeichnet. Dieser Widerstand läßt sich im faktisch undotierten GaAs auf Grund der großen Bandlücke, der Existenz des in der Bandmitte lokalisierten, elektrisch bestimmenden, donatorisch wirkenden Defektes EL2 im Zusammenhang mit dem flachen Akzeptor Kohlenstoff C_{As} einstellen.

Die im GaAs enthaltenen Restverunreinigungen, aus den der Kristallzüchtung vorangegangenen technologischen Prozessen, besitzen überwiegend donatorischen Charakter. Diese Donatoren werden durch den flachen Akzeptor Kohlenstoff auf Arsenplatz C_{As} , kompensiert. Im Ergebnis dieser Kompensation werden die Ladungsträgerkonzentration im GaAs und damit der spezifische elektrische Widerstand durch die Konzentration der nichtkompensierten tiefen Störstelle EL2 bestimmt. Zu dieser tiefen Störstelle erfolgt ein Transfer der an die flachen Donatoren bzw. Akzeptoren gebundenen Elektronen und Löcher. Von dieser tiefen Störstelle ist ein thermisch bedingter Übergang ins Leitungs- oder Valenzband unwahrscheinlich. Die elektrische Störstelle EL2 wird nach VON BARDELEBEN et al. [Bar84], DABROWSKI et al. [Dab89a] und [Dab89b] und WIRBELEIT et al. [Wir97] dem Defekt As_{Ga} -Antisite zugeordnet.

2.2.2 Kompensationsmodell nach Martin

Ein einfaches 3-Niveaumodell zur Erklärung des Kompensationsprozesses in GaAs wurde von MARTIN et al. [Mar80], aber auch von KUMA [Kum87] publiziert. Dabei müssen für die Erzielung semiisolierenden Verhaltens folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$N_A - N_D > 0 \quad (2.2.1)$$

mit N_A : Konzentration flacher Akzeptoren (z.B.: C_{As})

N_D : Konzentration flacher Donatoren (z.B.: Si_{Ga})

sowie:

$$N_{DD} > N_A - N_D \quad (2.2.2)$$

N_{DD} : Konzentration tiefer Donatoren (z.B.: EL 2)

Unter der Bedingung der Ladungsneutralität ergibt sich nach MARTIN et al. [Mar80] und BAUMGARTNER et al. [Bau87] bei Raumtemperatur die Ladungsträgerkonzentration n gemäß folgender Beziehung:

$$n = \left[\frac{N_{EL2}}{N_A - N_D} - 1 \right] * N_C * \exp\left(\frac{-E'(EL2)}{kT}\right) \quad (2.2.3)$$

Dabei gilt für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband $N_C = 4,7 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für den Abstand des EL2-Niveaus vom Leitungsband bei Raumtemperatur $E'(EL2) = 0,69 \text{ eV}$.

Für den spezifischen elektrischen Widerstand ρ gilt der Zusammenhang:

$$\rho = [e * (n * \mu_n + p * \mu_p)]^{-1} \quad (2.2.4)$$

Wobei e der Elementarladung mit $1,6 * 10^{-19} \text{ C}$, n der freien Elektronenkonzentration, μ_n der Elektronenbeweglichkeit, p der freien Löcherkonzentration und μ_p der Löcherbeweglichkeit entsprechen.

2.2.3 Einfluß der Kohlenstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand

Unter der Voraussetzung der Erfüllung der oben aufgeführten vereinfachten Bedingungen läßt sich demzufolge der Widerstand von GaAs, bei Fixierung der EL2-Konzentration, durch die Variation der Kohlenstoffkonzentration C_{As} gezielt einstellen. Dieser Zusammenhang ist häufig in der Literatur, z.B. bei CHICHIBU et al. [Chi87], BAUMGARTNER et al. [Bau87], PEARAH et al. [Pea88], REICHLMAIER et al. [Rei88], OTOKI et al. [Oto92], beschrieben.

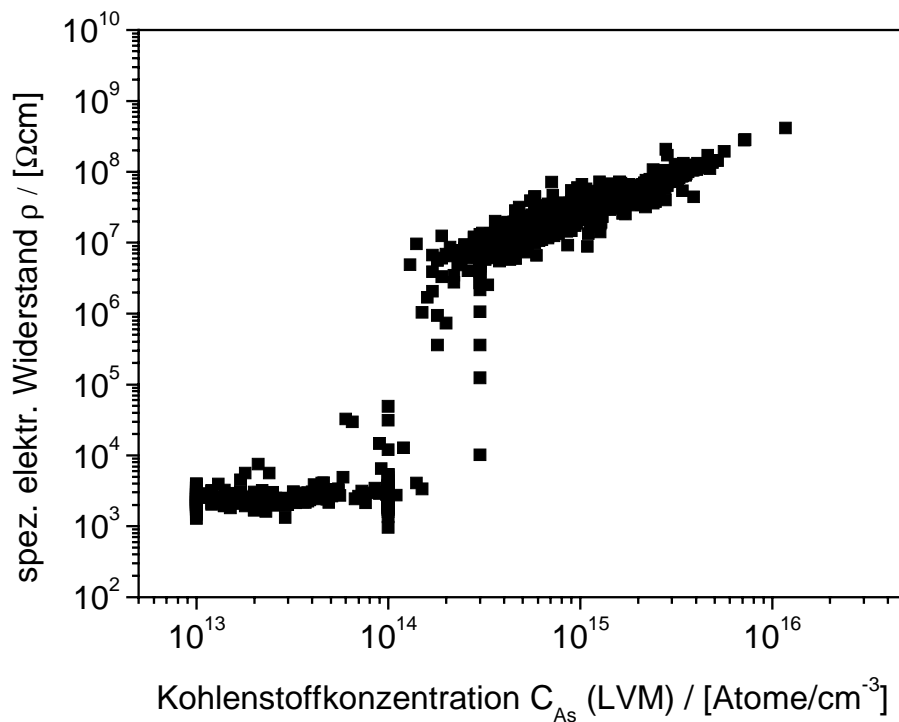


Abbildung 2.7: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kohlenstoffkonzentration für LEC-GaAs im kommerziell interessanten Bereich

Deutlich ist diese Abhängigkeit des Widerstandes von der Kohlenstoffkonzentration auch aus der Abbildung 2.7 ersichtlich, in der experimentell ermittelte Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand von LEC-GaAs als Funktion der Kohlenstoffkonzentration C_{As} aufgetragen sind. Eine ähnliche Darstellung für diese Korrelation zwischen spezifischem elektrischem Widerstand und Kohlenstoffkonzentration findet sich bei OTOKI et al. [Oto93] und beispielsweise im Prospekt von FCM [FCM00]. Aus den in Abbildung 2.7 aufgetragenen Daten wird ersichtlich, daß es neben dem Intervall mit nahezu linearer Abhängigkeit des Widerstandes von der Kohlenstoffkonzentration, die den Annahmen des vereinfachten Kompensationsmodells entsprechen, weitere Bereiche gibt, die mit dem vereinfachten Modell nicht zu beschreiben sind.

Oberhalb einer Kohlenstoffkonzentration C_{As} von ca. $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wird das GaAs p-leitend, da es durch die vorhandene EL2-Konzentration nicht mehr kompensiert werden kann.

Unterhalb einer Kohlenstoffkonzentration von ca. $C_{As} = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ verliert das GaAs seinen semiisolierenden Zustand. Dort schließt sich im Intervall $7 \times 10^{13} < C_{As} < 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ein strukturell bedingter, bezüglich des Kompensationsverhaltens instabiler Übergangsbereich an.

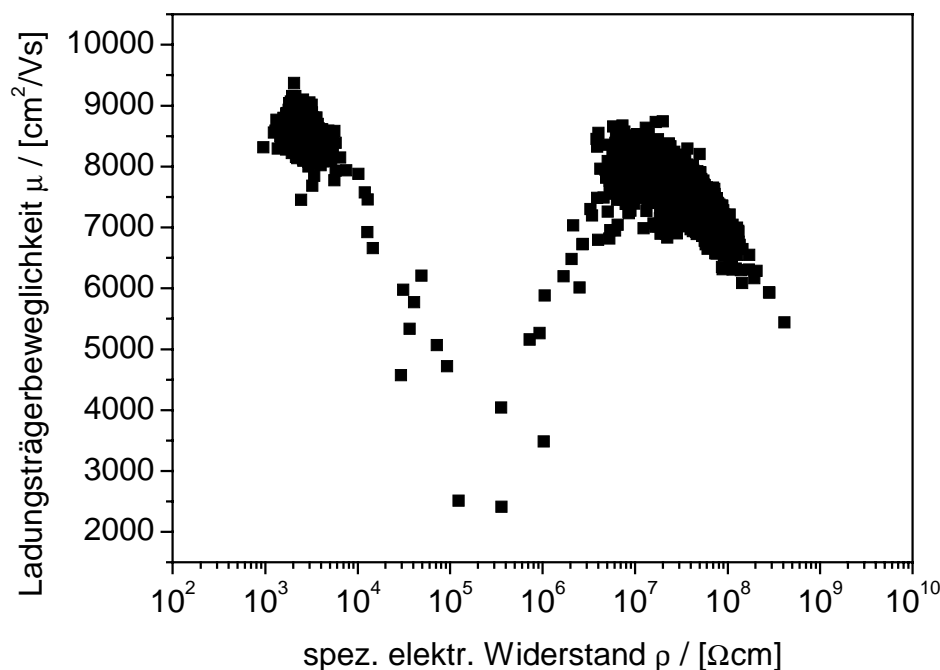


Abbildung 2.8: Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstandes für LEC-GaAs eines kommerziellen Herstellers

Dies ist deutlich in Abbildung 2.8 an der abfallenden Elektronenbeweglichkeit im mit dieser Kohlenstoffkonzentration korrespondierenden Widerstandsbereiches zu sehen. Dieses Minimum der Elektronenbeweglichkeit weist auf eine elektrische Inhomogenität des Materials auf mesoskopischer Skala hin, die z.B. nach WALUKIEWICZ et al. [Wal86] und WANG et al. [Wan92] möglicherweise durch das Auftreten weiterer streuend wirkender Zentren hervorgerufen wird. Nach SIEGEL et al. [Sie94], [Sie97] wird diese mesoskopische Inhomogenität durch die im undotierten GaAs auftretende zellulare Anordnung der Versetzungen und der mit ihnen verbundenen Widerstandsschwankungen hervorgerufen. Die mittels hochauflösender Punktkontaktstrom-Messung ermittelten Widerstände differieren zwischen zellwandnahen und zellinneren Bereichen laut SIEGEL et al. [Sie94] etwa um den Faktor 10. Verursacht werden diese Widerstandsschwankungen zwischen zellwandnahen und zellinneren Bereichen nach ALT et al. [Alt88] durch Differenzen in der lokalen EL2-Konzentration. Die lokale EL2-Konzentration zwischen diesen beiden Gebieten differiert nach SIEGEL et al. [Sie97] dabei etwa um den Faktor 4. Hinzu kommt nach WICKERT et al. [Wic98] die segregationsbedingte, mesoskopisch inhomogene Verteilung der Restakzeptoren. Diese weisen in der Nähe der Zellwände eine geringere Konzentration als im Zellinneren auf. Nach SIEGEL et al. [Sie97] gilt, daß „...in hinreichend verunreinigungsfreiem GaAs die Variation der Hallbeweglichkeit zweifelsfrei einer Variation der Ladungsträgerkonzentration zwischen den zellinneren und den zellwandnahen Bereichen zugeordnet werden kann“.

Bei einer weiteren Absenkung der Kohlenstoffkonzentration auf Werte $< 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ schließt sich ein Bereich des spezifischen elektrischen Widerstandes an, der unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration ist. Die dort wieder hohen Elektronenbeweglichkeiten deuten jedoch auf homogene Materialeigenschaften hin.

2.2.4 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand

Das oben aufgeführte, von MARTIN et al. [Mar80] vorgeschlagene einfache 3-Niveau-Modell, beschreibt das Kompensationsverhalten im Kohlenstoffkonzentrationsbereich $< 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ jedoch nicht mehr hinreichend. In der Literatur wird für diesen

Kohlenstoffbereich das Auftreten von sauerstoffkorrelierten Störstellen diskutiert. Zur Analytik und Struktur dieser sauerstoffkorrelierten Störstellen finden sich z.B. bei SKOWRONSKI et al. [Sko90], [Sko92] und ALT [Alt89], [Alt90], [Alt91] umfangreiche Darstellungen. Das Auftreten dieser Störstellen in hohen Konzentrationen führt dazu, daß das Ferminiveau nicht mehr am EL2 lokalisiert ist, sondern die als negatives U-Zentrum bezeichnete Störstelle die elektrisch bestimmende wird. Das negative U-Zentrum wurde von ALT [Alt90] und unabhängig davon von SKOWRONSKI et al. [Sko90] dem Sauerstoff-off-Zentrum ($oc-O_{As}$) zugeordnet. Dieses $oc-O_{As}$ ist nach ALT [Alt91] und NEILD et al. [Nei91] mit dem EL3 Niveau identisch.

Für GaAs mit Kohlenstoffkonzentrationen $< 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und hohen Sauerstoffkonzentrationen werden Ladungsträgerkonzentrationen von einigen 10^{11} cm^{-3} und Ladungsträgerbeweglichkeiten von $> 8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Wegen der Ladungsträgerkonzentrationen von einigen 10^{11} cm^{-3} stellen sich spezifische elektrische Widerstände um $10^3 \Omega\text{cm}$ ein.

Eine exaktere Fassung des Kompensationsmodell, basierend auf der Neutralitätsbedingung, wird von LOOK in [Loo82], [Loo89], [Loo93] behandelt.

2.2.5 Einfluß der Schmelzenstöchiometrie auf den spezifischen elektrischen Widerstand

Neben dem diskutierten Einfluß extrinsischer Störstellen auf den spezifischen elektrischen Widerstand des GaAs wirkt auch die Zusammensetzung der GaAs-Schmelze, aus der die entsprechenden Kristalle gezüchtet werden, auf ihn ein. Deutlich läßt sich dies aus der Abbildung 2.9, eines von HOLMES et al. [Hol82] publizierten Diagramms, ablesen, daß den Zusammenhang zwischen dem Arsenmolenbruch in der GaAs-Schmelze und dem sich einstellenden Widerstand der daraus gezüchteten Kristalle darstellt. Semi-isolierendes Verhalten ist demzufolge nur in Kristallen zu erwarten, die aus nahezu stöchiometrischen bzw. arsenreichen Schmelzen hergestellt wurden. Auf der galliumreichen Seite des Systems ist entsprechend HOLMES et al. [Hol82] und TA et al. [Ta82] nur p-leitendes Material zu erzielen. Verursacht wird dies durch die EL2-Konzentration, die sich in den Kristallen in Abhängigkeit von der Schmelzenzusammensetzung einstellt. Die EL2-Konzentration steigt demnach von der galliumreichen Seite der Schmelzzusammensetzung beginnend an, bis sie

beginnend ab einem Arsenmolenbruch der Schmelze von ca. 0,48 einen konstanten Wert aufweist. Bei HOLMES et al. [Hol82] werden keine Informationen über eine etwaige Wärmebehandlung der charakterisierten Kristalle gegeben, die jedoch einen erheblichen Einfluß auf die EL2-Konzentration aufweist.

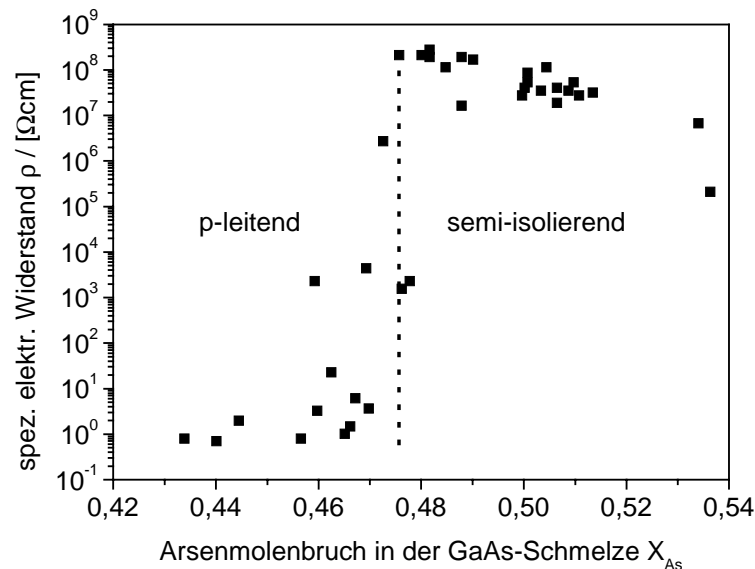


Abbildung 2.9: Spezifischer elektrischer Widerstand von GaAs-Proben als Funktion des Arsenmolenbruchs der GaAs-Schmelzen aus denen die Kristalle gezüchtet wurden, nach HOLMES et al. [Hol82]

Ein so formulierter direkter Zusammenhang zwischen Schmelzenzusammensetzung und EL2-Konzentration, sowie daraus folgend des spezifischen elektrischen Widerstandes, muß deshalb nicht zwingend vorhanden sein. Wegen der Vermeidung von zusätzlichen variablen Parametern mit Einfluß auf den spezifischen elektrischen Widerstand sollten aus diesem Grund für zielgerichtete Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Kohlenstoffkonzentration auf den spezifischen elektrischen Widerstand immer arsenreiche Schmelzen sowie definierte und konstante Wärmebehandlungsbedingungen verwendet werden.

2.2.6 Zusammenfassung zum Kompensationsverhalten von GaAs

Unter Berücksichtigung der Ausführungen zum Kompensationsverhalten von GaAs läßt sich zusammenfassend feststellen, daß es bei einer hinreichend kleinen

Summenkonzentration der Restverunreinigungen, einer geringen Sauerstoffkonzentration, der Verwendung einer arsenreichen Schmelze, einer hinreichend hohen EL2-Konzentration und einer Kohlenstoffkonzentration im Intervall $2 \cdot 10^{14} < C_{\text{As}} < 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ immer möglich sein muß, semiisolierendes GaAs, auch nach dem VGF-Verfahren, herzustellen. Ferner sollte sich, bei kontrolliertem Einstellen der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und daraus resultierend im GaAs-VGF-Kristall, der Widerstand gezielt beeinflussen lassen.

2.3 Kenntnisstand zur Kohlenstoffkontrolle bei der GaAs-Einkristallzüchtung zu Beginn der Arbeiten

Wie in den vorangegangenen Ausführungen zu den Störstellen im GaAs und deren Kompensationsverhalten dargestellt, ist die Kontrolle der Kohlenstoff- und der Sauerstoffkonzentration in den Kristallen während der Kristallzüchtung ein wichtiges Kriterium, um mit hinreichender Sicherheit semi-isolierendes Verhalten gewährleisten zu können. Noch viel dringender ist diese Kontrolle notwendig, wenn eine gezielte Einstellung des spezifischen elektrischen Widerstandes erfolgen soll. Diese Notwendigkeit bestand insbesondere wegen der in den späten 80-iger Jahren und den frühen 90-iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts vorwiegend eingesetzten Ionenimplantation für die Erzeugung der p-Wanne im Material. Bei dieser Technologie wurden für gewöhnlich je ein Wafer vom seed End und ein Wafer vom tail End der Kristalle entnommen, um an ihnen Testimplantationen durchzuführen. Die an diesen Wafers in Folge der Implantation festgestellten Parameter Breite und Tiefe der implantierten p-Wanne führten dann zu einer Festlegung der für den gesamten Kristall zu verwendenden Implantationsparameter. Dabei sind Widerstandsvariationen innerhalb des Kristalls unerwünscht, da diese Widerstandsvariationen bei festen Implantationsparametern dann zu Variationen in der Tiefe und Ausdehnung der p-Wanne führen.

Aber auch für die gegenwärtig dominierende Epitaxie als Werkzeug für die Erzeugung der p-n-Übergänge spielt der spezifische elektrische Widerstand des Substrates eine entscheidende Rolle. Die mittels Ätzprozessen aus den epitaxierten Schichtstapeln

herausgearbeiteten Bauelemente werden durch das semi-isolierende Substrat gegeneinander isoliert. Wird der Substratwiderstand zu gering, fließen Leckströme. Das ist ein unerwünschter Zustand und wird deshalb mittels hoher Substratwiderstände in den Lieferspezifikationen ausgeschlossen. Eine Einschränkung der zulässigen Kohlenstoffintervalle findet sich in aktuellen Lieferspezifikationen für Epitaxiesubstrate nur selten.

Für die kommerzielle Fertigung von runden, semi-isolierenden GaAs-Wafern wurde zuerst das LEC-Verfahren entwickelt und genutzt. Deshalb existieren für dieses Züchtungsverfahren auch umfangreiche in der Literatur publizierte Untersuchungen zu den verschiedenen Parametern, die die Kohlenstoff- und die Sauerstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen beeinflussen. Diese Parameter stellen im wesentlichen dar:

während der Züchtung verwendetes (Inert-) Gas,
aktiver Sauerstoffeintrag mit der Tiegelbeschickung,
Feststoffdotierung mit Kohlenstoff,
Variationen der Gaskonzentration über der Züchtungsanordnung.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden die in der Literatur verfügbaren Daten zu diesen Parametern zusammengefaßt und bewertet. Das schließt auch die Auswertung der verfügbaren Patentliteratur zum Thema Kohlenstoffreglung ein.

2.3.1 Aktiver Sauerstoffeintrag mit der Tiegelbeschickung

Eine Möglichkeit des aktiven Sauerstoffeintrages in das Züchtungssystem stellt der Wassergehalt des verwendeten Boroxides dar. HUNTER et al. [Hun84] variierten bei ihren Experimenten den Wassergehalt des verwendeten Boroxides zwischen 200 ppmw und 500 ppmw. Dabei konnten sie zeigen, daß bei der Verwendung von Boroxid mit 200 ppmw Wassergehalt die Kristalle eine Kohlenstoffkonzentration C_{As} von $1,5$ bis $7,8 \times 10^{15}$ Atome/cm³ aufwiesen, während bei der Verwendung von Boroxid mit 500 ppmw die Kohlenstoffkonzentration in den Kristallen unterhalb ihrer Nachweisgrenze von 3 bis 5×10^{14} Atome/cm³ lagen. Diese Kristalle weisen zusätzlich zur geringen Kohlenstoffkonzentration auch hohe Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{11} cm⁻³ auf. Dies wurde als Hinweis gewertet, das zu wenige Akzeptoren im Material vorhanden sind, um alle Donatoren zu kompensieren.

EMORI et al. [Emo84] untersuchten bei ihren Experimenten den Einfluß des Wassergehaltes des Boroxides auf die elektrischen Eigenschaften der gezüchteten Kristalle und die Schmelzenstöchiometrie. Der Wassergehalt des Boroxides variierte dabei von 100 ppmw, für dort als trocken bezeichnetes Boroxid, bis 2000 ppmw, was als feucht bezeichnet wird. Die Schmelzenstöchiometrie wurde dabei über das Einwaageverhältnis von Ga und As vor Beginn der in-situ Synthese eingestellt. Das läßt nur einen mittelbaren Schluß auf die in den Kristallen tatsächlich vorhandenen stöchiometrischen Verhältnisse zu. Da keine Daten zu EL2-Messungen ergänzt wurden, sind die aufgeführten Widerstandswerte nur eingeschränkt verwertbar. Unabhängig davon zeigen die Untersuchungen, daß bei nahezu stöchiometrischen Ausgangsbedingungen, die in den Kristallen erzielten Kohlenstoffkonzentrationen C_{As} auch hier, bei Boroxid mit geringen Wassergehalten größer sind, als bei hohen Wassergehalten. Der gleiche Trend gilt für die in den Kristallen analysierte Borkonzentration. Je höher der Wassergehalt im Boroxid, desto geringer die nachweisbare Borkonzentration.

BAUMGARTNER et al. [Bau87] konnten zeigen, daß sich bei einer Erhöhung des Wassergehaltes im Boroxid von 300 ppmw auf 1700 ppmw die Kohlestoffkonzentration der Kristalle um 1,5 Größenordnungen von ca. 2×10^{15} Atome/cm³ auf kleiner 1×10^{14} Atome/cm³ verringert. Die in der Publikation vorgestellten Borwerte werden nicht in Bezug auf die verwendeten Wassergehalte bewertet.

NISHIO UND TERASHIMA [Nis89] können bei ihren Experimenten auch eine abnehmende Kohlenstoffkonzentration in den hergestellten Kristallen bei steigenden Wassergehalten des Boroxides nachweisen. Die quantitative Bewertung der Kohlenstoffkonzentration in den Kristallen wird durch die angewendete Prozedur der Druckabsenkung vor Beginn der Züchtungen erschwert. Die damit verbundenen Gaswechsel führen zu einem Austrag des in der Gasphase befindlichen CO und können so zu einer weiteren Verringerung der Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze führen. Diese ist unabhängig vom dem mit dem Boroxid eingebrachten Wasser. Die Untersuchungen zeigen auch, daß nach einer längeren Standzeit der Schmelze, der Effekt der geringen Kohlenstoffkonzentrationen in den Kristallen bei hohen Wassergehalten abnimmt. Dort zeigte sich, daß nach 20h Standzeit der Schmelze vor Beginn der Kristallzüchtung die Kohlenstoffkonzentrationen in den gezüchteten Kristallen gleich sind, unabhängig davon, ob feuchtes oder trockenes Boroxid verwendet wurde.

Die gleiche Tendenz der kleiner werdenden Kohlenstoffkonzentration mit steigendem Wassergehalt des Boroxides wird bei NISHIO UND NAKATA [Nis90], NOSOVSKY et al. [Nos91] und NISHIO UND FUJITA [Nis92a] und [Nis93] sowie MÜLLER [Mül94] dargestellt.

Das Vorlaufmaterial für die meisten der oben zitierten Arbeiten zur Herstellung von LEC-Material wurde mittels in-situ Synthese hergestellt. Die anderen Arbeiten verwenden mittels separater Hochdrucksynthese hergestelltes GaAs als Vorlaufmaterial. Dadurch sollte eine weitestgehend reproduzierbare Situation in Bezug auf die im Vorlaufmaterial befindlichen Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen innerhalb der jeweiligen Publikationen gewährleistet sein.

Die gleiche Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration C_{As} vom Wassergehalt des Boroxides, wie sie für das LEC-Verfahren beschrieben wird, existiert auch für nach dem VGF-Verfahren gezüchtete Kristalle. Darüber berichten BOURRET UND MERK [Bou91], bei denen die Kohlenstoffkonzentration 1×10^{15} Atome/cm³ bei der Verwendung von trockenem Boroxid (400 ppmw) und kleiner 1×10^{14} Atome/cm³ bei der Verwendung von feuchtem Boroxid (1200 ppmw) betrug. Ähnliche Ergebnisse zeigen HANNIG et al. [Han99]. Bei den dort vorgestellten Ergebnissen reduziert sich die Kohlenstoffkonzentration um zwei Größenordnungen von 4×10^{15} Atome/cm³ im Ausgangsmaterial auf 5×10^{13} Atome/cm³ in den gezüchteten Kristallen, wenn feuchtes Boroxid mit mehr als 2000 ppmw Wasser verwendet wird. Kommt hingegen trockenes Boroxid mit 200 ppmw zum Einsatz, so reduziert sich die Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen, im Vergleich zum eingesetzten Vorlaufmaterial, nur um eine Größenordnung von 2×10^{15} Atome/cm³ auf 1×10^{14} Atome/cm³. Eine Aussage zu Art und Herstellung des für die Züchtung verwendeten GaAs-Vorlaufmaterials ist in beiden Publikationen nicht zu finden. Für die beiden oben zitierten VGF-Literaturstellen wurden VGF-Verfahren mit einer As-Atmosphäre verwendet. Der As-Dampfdruck in der Züchtungsatmosphäre wurde über die Verwendung einer temperierten As-Quelle kontrolliert.

Für den Fall eines dem LEC-Verfahren ähnlichen, offenen thermischen Aufbaues für das VGF-Verfahren existieren keine Publikationen zur Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration C_{As} vom verwendeten Wassergehalt des Boroxides.

Eine weitere Möglichkeit des aktiven Sauerstoffeintrages mit dem Vorlaufmaterial wird für die Herstellung von semi-isolierendem GaAs nach dem VGF/VB-Verfahren diskutiert, indem Ga₂O₃ dem System zugegeben wird. Der Ausgangspunkt für diese Aktivitäten bestand in der Reduzierung der Siliziumkonzentration in den gezüchteten

Kristallen. Das Silizium stammt aus den Quarzglasampullen, die bei den VGF/VB-Verfahren eingesetzt werden. Unabhängig vom Erfolg der Reduktion der Siliziumkonzentration in den Kristallen berichten sowohl KREMER et al. [Kre90], als auch FRANK [Fra95] von einer geringer werdenden Kohlenstoffkonzentration mit steigender Ga_2O_3 -Zuwaage.

2.3.2 Inertgasdruck über der Züchtungsanordnung

Einige Autoren untersuchen den Einfluß des gewählten (Inert-)gases und des Druckes auf die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze bzw. den aus der GaAs-Schmelze gezüchteten Kristallen. EMORI et al. [Emo84] experimentierte dabei mit den Edelgasen Krypton und Argon, sowie mit dem häufig verwendeten Stickstoff. Dabei zeigt sich eindeutig, daß bei der Verwendung von Stickstoff als Inertgas die geringsten Kohlenstoffkonzentrationen in den gezüchteten Kristallen zu verzeichnen waren, verglichen mit den Kristallen bei denen Argon bzw. Krypton verwendet wurde. Die gleiche Tendenz einer abnehmenden Kohlenstoffkonzentration mit steigendem Stickstoffdruck wird von NOSOVSKY et al. [Nos91] berichtet.

Eine Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration bei Variation des Anlagedruckes durch Edelgase ist nicht nachweisbar. Dies bestätigen auch Untersuchungen von KADOTA et al. [Kad84].

Thermochemische Modellrechnungen unter der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung, die von KORB et al. [Kor99] durchgeführt wurden, zeigen, daß eine Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration und der Sauerstoffkonzentration vom Gasdruck in der GaAs-Schmelze bei der Verwendung von Stickstoff vorhanden ist. Eine solche Abhängigkeit der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration vom Gasdruck ist bei der Verwendung eines Edelgases jedoch nicht nachzuweisen. Die Sauerstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze steigt dabei mit steigendem Stickstoffdruck an. Parallel dazu fällt die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze mit steigendem Stickstoffdruck ab. Von einem Inertgas in Bezug auf Stickstoff sollte deshalb wegen der experimentellen Ergebnisse in den oben zitierten Arbeiten und der Resultate der thermochemischen Modellierung nach KORB et al. [Kor99], im Zusammenhang mit der GaAs-Einkristallzüchtung, demzufolge nicht gesprochen werden. Der Stickstoff nimmt an den Reaktionen im System als aktiver

Partner teil. Dies ist insbesondere interessant, da die in-situ Synthese von GaAs ein Hochdruckprozeß ist und auch einige Arbeiten bei Drücken um 20 bar während der Kristallzüchtung realisiert wurden. Das beeinflußt die Vergleichbarkeit der Ergebnisse, da wegen der Reaktionen des Stickstoffs innerhalb des Züchtungssystems von einer Variation der Sauerstoffpotentiale bei den verschiedenen Arbeiten ausgegangen werden kann. Das Sauerstoffpotential beeinflußt jedoch maßgeblich die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze.

Für VGF/VB-Anordnungen existieren Arbeiten zur Abhängigkeit der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze vom Gasdruck über der Züchtungsanordnung nicht, da die verfügbaren Arbeiten in der Quarzglasampulle mit Arsenzuwaage bzw. temperierter Arsenquelle durchgeführt wurden.

2.3.3 Feststoffdotierung mit Kohlenstoff

Bei einigen Autoren finden sich Hinweise auf Experimente zur Beeinflussung der Kohlenstoffkonzentration mittels Feststoffdotierung. Häufig wird bei diesen Experimenten auch auf den Einsatz des stabilen Kohlenstoffisotops ^{13}C zurückgegriffen, um eine Unterscheidung zwischen dem schon mit dem Vorlauf eingetragenen Kohlenstoff sowie dem zusätzlich eingebrachten Kohlenstoff zu ermöglichen.

KOBAYASHI UND OSAKA [Kob85] berichten von Experimenten unter Einsatz von ^{13}C bei der LEC-Kristallzüchtung. Die in den gezüchteten Kristallen gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen betragen einige 10^{16} Atome/cm³ und liegen in der Nähe der von PELZER [Pel00] beschriebenen Sättigungskonzentration für Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze. Ein im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführtes Experiment, bei dem die Züchtung einige Stunden unterbrochen und der Kristall von der Schmelze getrennt wurde, während die Restschmelze im flüssigen Zustand verharrte, zeigt einen sprunghaften Anstieg der ^{13}C -Konzentration nach der Fortsetzung der Züchtung. Das weist auf einen zu Beginn der Züchtung nicht vollständigen abgeschlossenen Lösungsprozeß des festen ^{13}C hin. Für die weitere Arbeit ist es wichtig darauf hinzuweisen, daß diese LEC-Züchtungen unter Verwendung von trockenem Boroxid mit nur 150 ppmw Wassergehalt durchgeführt wurden.

BOURRET et al. [Bou87] nutzten das radioaktive Kohlenstoffisotop ^{14}C für Untersuchungen der Kohlenstoffsegregation in der Nähe von Versetzungen und Korngrenzen. Der Zusatz des ^{14}C erfolgte dabei als festes $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ in die Syntheseampulle der Niederdrucksynthese. Das $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ zersetzte sich bei den Synthesetemperaturen und der Kohlenstoffeintrag in das synthetisierte GaAs erfolgte über die Gasphase. Damit sind diese Experimente keine wirkliche Feststoffdotierung. Im Ergebnis der Experimente konnte im Rahmen der Auflösung der verwendeten Röntgenfilme keine Segregation an Versetzungen und Korngrenzen nachgewiesen werden. Eine Aussage zur makroskopischen Segregation entlang der Kristallachse enthält die Publikation nicht.

NOSOVSKY et al. [Nos91] berichten über die Verwendung von Glas-Kohlenstofftiegeln für die LEC-Kristallzüchtung. Dabei können sie eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration um eine Größenordnung von rund 1×10^{15} Atome / cm^3 auf rund 2×10^{16} Atome/ cm^3 im Vergleich zu Züchtungen im Quarztiegel nachweisen. Für die Züchtung wurde eine Boroxidabdeckschmelze verwendet.

MÜLLER [Mül94] verwendete für seine LEC-Experimente das stabile Kohlenstoffisotop ^{13}C für Dotierexperimente. Dabei war nur am Ende des gezüchteten Kristalles eine nachweisbare Konzentration an ^{13}C im GaAs vorhanden. Es erwies sich als technologisch schwierig, das als fester Kohlenstoff eingebrachte ^{13}C in der GaAs-Schmelze zu lösen.

Von ähnlichen Schwierigkeiten berichtet FRANK [Fra95] bei den dort durchgeführten VGF-Züchtungen unter Zusatz von festem Kohlenstoff. Die beobachtete Variation der Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen betrug nur den Faktor 1,5 zwischen einer Züchtung mit und einer Züchtung ohne Zusatz von festem Kohlenstoff. Die Reproduktion des Experimentes mit festem Kohlenstoff wies keine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration auf. Das führte zu dem Schluß, daß eine reproduzierbare Technologie der Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen durch Zugabe von festem Kohlenstoff nicht möglich ist.

Die von PELZER [Pel00] durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der Sättigungskonzentration des Kohlenstoffes in GaAs gehören auch zur Gruppe Feststoffdotierung. Dabei wurde in einer Quarzglasampulle in einem Grafitiegel GaAs eingeschmolzen. Das freie Volumen in der Ampulle wurde zur Begrenzung der Abdampfverluste des Arsens minimiert. Die GaAs-Schmelze wurde bei diesen Experimenten nicht durch eine Boroxidschmelze abgedeckt. Das sollte zu einem sehr

geringen Sauerstoffpotential in der Ampulle führen. Dies wird von in der Ampulle befindlichem Restwasser und dem durch die Dissoziation des Quarzes entstehenden SiO bestimmt. Im Ergebnis dieses unbestimmten, aber niedrigen Sauerstoffpotentials gelingt PELZER [Pel00] die Dotierung der GaAs-Schmelze bis zur Sättigungskonzentration von 3,02 ppma.

2.3.4 Variationen der Gaskonzentration über der Züchtungsanordnung

Es existieren zahlreiche Publikationen die den Zusammenhang zwischen den im Züchtungssystem vorhandenen konstruktiven Komponenten bzw. den für die Züchtung verwendeten Materialien beschreiben. Vielen gemeinsam ist der Gedanke, daß das in der Züchtungsanlage vorhandene Wasser, sei es nun aus der Atmosphäre eingetragene Feuchtigkeit, oder das im Boroxid enthaltene Wasser, mit den Grafitbauteilen der Ofenkonstruktion reagieren und so CO und CO₂ bilden. Die überwiegende Bildung des CO erklärt sich aus den hohen Temperaturen während der Kristallzüchtung und entspricht somit dem Boudouard-Gleichgewicht unter Anwesenheit von festem Kohlenstoff. Dieser Mechanismus wird z.B. bei ITOH et al. [Ito89], NISHIO UND TERASHIMA [Nis89] u.a. vorgeschlagen. Bestätigt werden diese Vorschläge durch Messungen der CO-Konzentration in der leeren (ohne GaAs, B₂O₃ und pBN-Tiegel) Kristallzüchtungsanlage, wie sie z.B. von NISHIO [Nis92] publiziert wurden.

SATO et al. [Sat90] berichten über einen Anstieg der CO-Konzentration in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur der Boroxidschmelze. Interpretiert wird dies mit einer zunehmenden Zersetzung des Boroxides mit steigender Temperatur. Dabei entsteht Sauerstoff, der mit den Grafitbauteilen der Anlage reagieren kann und auf diesem Wege CO bildet.

Neben dieser CO-Quelle aus dem eingetragenen Wasser etablierten sich frühzeitig Experimente in der Literatur, die durch gezieltes Beimengen von CO zum Gas über der Züchtungsanordnung einen Dotiereffekt erzielten. Experimentelle Ergebnisse zu diesem Thema wurden von SATO et al. [Sat90], DOERING et al. [Doe90], WARE et al. [War92] und MÜLLER [Mül94] publiziert. Dabei konnte gezeigt werden, daß die C_{As}-Konzentration in den dort gezüchteten LEC-Kristallen auf sprunghafte Änderungen des CO-Partialdruckes

in der Züchtungsatmosphäre reagiert. Die Ergebnisse in den oben zitierten Arbeiten zeigen, daß eine sprunghafte Änderung der CO-Konzentration zu einem zeitlich verzögerten und gedämpften Anstieg der C_{As} -Konzentration in den Kristallen führt. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß neben der prinzipiellen Durchlässigkeit des Boroxides für Kohlenstoff ein Transportprozeß zu beachten ist.

Neben der CO-Konzentration wird häufig, z.B. bei NISHIO et al. [Nis90], WARE et al. [War92], NISHIO [Nis92] und NISHIO UND FUJITA [Nis93], auch die Wasserstoffkonzentration im System gemessen. Diese verläuft häufig parallel zur CO-Konzentration. Dieser Umstand wird mit der Reaktion des Wassers im Boroxid mit Gallium aus der GaAs-Schmelze unter Bildung von Galliumoxid und Wasserstoff, bzw. der Reaktion mit Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze unter Bildung von CO und Wasserstoff erklärt. Der Wasserstoff wird anschließend aus dem Boroxid an die Züchtungsatmosphäre abgegeben.

PELZER [Pel00] berichtet von Experimenten mit definierten CO/CO₂- und H₂/H₂O-Gasgemischen. Dabei kann in Abhängigkeit der Zusammensetzung des CO/CO₂-Gasgemisches sowohl ein Aufkohlen als auch ein Entkohlen der GaAs-Schmelze realisiert werden. Das erzielbare Ergebnis hängt dabei vom über die Gaszusammensetzung eingestellten Sauerstoffpotential ab. Die festgestellte Zeitabhängigkeit der erzielbaren Kohlenstoffkonzentrationen wird auf die notwendige Zeit der Boroxidkonditionierung und damit der Definition des Sauerstoffpotentials nur durch das verwendete Spülgasgemisch zurückgeführt. Für die H₂/H₂O-Gasgemische wurden indifferente Ergebnisse festgestellt. Bei hinreichend hohen Sauerstoffpartialdrücken und damit hohem Sauerstoffpotential konnte die Entkohlung der GaAs-Schmelze bis unterhalb der Nachweisgrenze festgestellt werden.

Für das VGF/VB-Verfahren sind solche Variationen der Gasphase nur mittelbar beschrieben. Die meist verwendeten Ampullenverfahren lassen eine aktive Beeinflussung der Gasphase durch Gaswechsel nicht zu. Anwendung finden jedoch Verfahren, bei denen eine Kohlenstoffquelle und eine Sauerstoffquelle, letzteres gewollt oder ungewollt, in die geschlossenen Systeme eingebracht werden und auf diesem Wege CO in der geschlossenen und hermetisierten Ampulle gebildet werden kann. Einer Konzentrationsbeeinflussung und einer Messung der Konzentrationen während des Prozesses ist ein solches System nicht zugänglich. FRANK [Fra95] und FRANK et al. [Fra95a] berichten von einer Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten VGF-Kristallen bei Zugabe von wenig

Ga_2O_3 und Graphit in die Ampulle. Wird die Ga_2O_3 -Zuwaage erhöht, wird die Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen wieder geringer.

HANNIG et al. [Han99] berichten von Experimenten mit dem stabilen Kohlenstoffisotop ^{13}C , das als feste Substanz auf dem Tiegeldeckel in der hermetisierten Ampulle, ohne direkten Kontakt mit dem Boroxid, platziert wurde. Die Experimente wurde in einer VGF-Anordnung mit temperierter As-Quelle durchgeführt. Bei den Experimenten ohne Boroxidabdeckung der Schmelze konnte eine signifikante Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen anhand der analysierten ^{13}C -Konzentrationen nachgewiesen werden. Für den Transport wird ein Gasphasentransport via CO diskutiert. Das CO entsteht bei der Reaktion zwischen dem eingebrachten festen Kohlenstoff und dem Sauerstoff, der aus an den Ampulleninnenwänden adsorbiertem Wasser und der Dissoziation des Quarzes herrührt. Mit der Verwendung von Boroxid als Abdeckschmelze für das GaAs ist der nachweisbare Dotiereffekt gering, nahezu nicht mehr nachweisbar.

2.3.5 Patentsituation zur Kohlenstoffkontrolle beim VGF/VB-Verfahren

ASAHI UND ODA [Asa96] beanspruchen in ihrer Patentschrift ein ähnliches Verfahren, wie es bei FRANK [Fra95] beschrieben ist. Dabei soll ein fester Kohlenstoffträger gemeinsam mit dem GaAs, einem Sauerstoffträger, Ga_2O_3 oder As_2O_3 , und dem Boroxid in den Züchtungstiegel eingebracht werden. In der hermetisierten Ampulle soll sich dann durch die Reaktion des festen Kohlenstoffträgers mit dem Sauerstoffträger ein CO/CO₂-Gemisch in der Gasphase ausbilden. Mit Hilfe dieses so gebildeten Gasgemisches soll eine Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze und darüber der Kohlenstoffkonzentration des wachsenden Kristalls realisiert werden.

KAWASE UND TATSUMI [Kaw96a] beschreiben in ihrer Patentschrift die Kohlenstoffdotierung von GaAs mittels Zusatz von festem Kohlenstoff in unbedingtem Kontakt mit dem Boroxid. Verbessert werden soll der Dotiereffekt dabei durch die Verwendung von feinkörnigem Kohlenstoff, der wiederum auch in direktem Kontakt zum

Boroxid stehen muß. Erst der direkte Kontakt soll dabei eine Kohlenstoffdotierung ermöglichen.

LIU UND WEI [Liu01], vom kommerziellen GaAs-Hersteller AXT, berichten in einer Patentschrift vom Einbringen einer festen, kohlenstoffhaltigen Substanz in den Ampullenbereich unterhalb des pBN-Züchtungstiegels. Gleichzeitig wird Boroxid mit nicht näher bezeichnetem Wassergehalt in den Tiegel eingebracht. Auf diesem Wege wollen LIU UND WEI [Liu01] die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und so im wachsenden Kristall kontrollieren. Diese Variante entspricht inhaltlich der bei FRANK [Fra95] vorgestellten.

KAWASE et al. [Kaw99] und [Kaw01] beanspruchen in ihren Patentschriften die Kohlenstoffkontrolle der GaAs-Schmelze durch in die Quarzglasampulle eingebrachte Kohlenstoffoxidgase. Das für die Schmelzenabdeckung verwendete Boroxid soll dabei nicht mehr als 300 ppmw Wasser enthalten. Der Partialdruck der in die Ampulle eingebrachten Kohlenstoffgase CO und CO₂ soll dabei zwischen 0,1 und 100 Torr bei 25°C betragen.

Die Möglichkeit der Kohlenstoffkontrolle in einem offenen VB/VGF-Aufbau beanspruchen YAMAMOTO et al. [Yam02] in ihrer Patentschrift. Dabei soll die Kohlenstoffkontrolle durch das Zusammenwirken von festem in die GaAs-Schmelze eingebrachten Kohlenstoff mit der CO und CO₂ enthaltenden Gasatmosphäre realisiert werden. Im Ergebnis soll die Züchtung von semi-isolierenden Kristallen möglich sein.

WENZL UND OATES [Wen96] beanspruchen in ihrer Patentschrift die Kohlenstoffkontrolle im offenen GaAs-Züchtungssystem durch die Kontrolle von Sauerstoffpotential und Kohlenstoffaktivität im System zu realisieren. Die Kohlenstoffkontrolle ist dabei von der Beherrschung des Sauerstoffpotentials abhängig und vice versa. Für die Definition des Sauerstoffpotentials ist dabei die Einleitung eines H₂/CO₂ oder CO/H₂O Gasgemisches notwendig. Eine Einschränkung auf spezielle Züchtungsverfahren wird nicht vorgenommen.

2.3.6 Allgemeine Ausführungen zur Kohlenstoffkontrolle

Eine erste Zusammenfassung der vorhandenen vielfältigen experimentellen Ergebnisse in eine Modellvorstellung wurde von NISHIO UND FUJIMOTO [Nis94] für das

LEC-Züchtungssystem realisiert. Sie berücksichtigen dabei den Wassergehalt des Boroxides und dessen Wechselwirkung mit dem Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze. Zusätzlich wird der Verlauf der Borkonzentration untersucht. Sie entwickeln dabei ein Modell, daß auf effektiven Verteilungskoeffizienten für Bor und Kohlenstoff basiert. Damit können sie den Eintrag und Austrag der beiden Elemente in bzw. aus der GaAs-Schmelze erklären. Das Modell berücksichtigt keine Wechselwirkungen mit der Gasphase und beschreibt aus diesem Grunde nicht den gesamten Systemumfang. Die Konzentrationsbeeinflussung von Sauerstoff und Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze über die Variation der Gasphasenzusammensetzung ist damit nicht zu beschreiben.

KORB et al. [Kor99] nutzen thermodynamische Berechnungen für die Abschätzung der Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Bor-, Wasserstoff- und Stickstoffkonzentrationen in der GaAs-Schmelze unter dem besonderen Blickwinkel LEC-Kristallzüchtung. Die für diese Modellierungen ausgewählten Datensätze beschreiben gut die experimentell verfügbaren Daten aus der LEC-Kristallzüchtung. Herausgearbeitet wird der Einfluß des Stickstoffdruckes auf die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze und daraus folgend der gezüchteten Kristalle. Anhand dieser Ergebnisse wird klar, daß der Stickstoff im Züchtungssystem nicht inert ist, sondern aktiv an den Reaktionen teilnimmt. Im Rahmen des gewählten Gleichgewichtsansatzes zeigt sich bei Stickstoffatmosphäre ein vernachlässigbarer Einfluß des Wassergehaltes des Boroxides auf die Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen der GaAs-Schmelze.

Einen umfassenden Modellansatz beschreiben OATES UND WENZL [Oat98] bei ihren thermodynamischen Betrachtungen. Sie vermeiden es bei ihrem Ansatz zielstrebig, einzelne Reaktionsgleichungen für die Teilsysteme aufzustellen, wie es einige Autoren, z.B. LAMBERT UND WIESE [Lam91], NISHIO UND TERASHIMA [Nis91] etc., in der Literatur betreiben. Sie favorisieren einen Ansatz zur Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems und können damit das Stabilitätsgebiet von GaAs im offenen System unter Gas im Grafitaufbau und damit das erschließbare Prozeßfenster für die Einkristallzüchtung erfolgreich beschreiben. Wie in der Patentschrift von WENZL UND OATES [Wen96] schon dargestellt, wird in diesem Artikel die Möglichkeit der Kontrolle der Kohlenstoffaktivität bei gleichzeitiger Kontrolle des Sauerstoffpotentials und vice versa ausführlich beschrieben. Dies wird durch die Verwendung von CO/H₂O- oder H₂/CO₂-Gemischen möglich. Sie können eindeutig zeigen, daß eine Kontrolle des CO-Partialdruckes im Gas nicht hinreichend ist, die vollständige Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration in der

Schmelze zu ermöglichen. Vielmehr muß auch das Sauerstoffpotential im System kontrolliert werden. Erst dann ist eine gezielte Einstellung der Kohlenstoffkonzentration C_{As} möglich. Diese theoretischen Überlegungen von OATES UND WENZL [Oat98] werden durch die experimentellen Ergebnisse von PELZER [Pel00] unterstützt. Die in der Literatur publizierten Ergebnisse sind wahrscheinlich häufig durch ein zufälliges Konstanthalten des Sauerstoffpotentials bei Veränderung der CO-Konzentration zu erklären.

2.3.7 Zusammenfassung der Literaturlauswertung

Die in der Literatur beschriebenen Experimente untersuchen häufig nur einen Parameter der die Kohlenstoffkonzentration beeinflusst. In Summe existieren jedoch für jede grundsätzlich vorhandene experimentelle Möglichkeit einige Referenzen. Prinzipiell nicht vorhanden sind technologische Informationen zur Gestaltung eines geeigneten Prozesses, der die Konstanthaltung der Kohlenstoffkonzentration und damit des spezifischen elektrischen Widerstandes entlang der Kristallachse gestattet. Das betrifft auch die ausgewerteten Patentschriften.

Auch wenn speziell zur Kohlenstoffkontrolle beim mit Boroxid gekapselten VB/VGF-Verfahren unter Nutzung von pBN-Tiegeln und offenen Grafitaufbauten im Druckkessel nur wenige Publikationen existieren, beschreibt der Artikel von OATES UND WENZL [Oat98] das Züchtungssystem hinreichend gut. Dabei wird klar, daß die prinzipiellen Möglichkeiten für die Kohlenstoffkontrolle identisch mit denen des LEC-Verfahrens sind. Es sollte also, wenn die Forderungen nach OATES UND WENZL [Oat98] bezüglich der Kontrolle von Sauerstoff- und Kohlenstoffpotential erfüllt werden, eine Kohlenstoffkontrolle für den wachsenden Kristall auch beim VB-und VGF-Verfahren möglich sein.

2.4 Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen

2.4.1 Allgemeine Ausführungen zum betrachteten Reaktionssystem

Die hier folgenden Betrachtungen zum thermodynamischen Gleichgewicht beziehen sich auf das bei den Experimenten zur Verwendung gekommene System. Dabei handelt es sich um ein offenes System innerhalb eines wassergekühlten Rezipienten. Dieses System umfasst die wesentlichen, an den Reaktionen beteiligten Komponenten GaAs-Schmelze und fester GaAs-Kristall, Boroxidschmelze, den Tiegel aus pyrolytischem Bornitrid, die verwendeten Inertgase Argon bzw. Stickstoff, das Dotiergas Kohlenmonoxid und den Grafit als Konstruktionswerkstoff für die Heizer und die Isolationen. Der Rezipientenwerkstoff Stahl braucht wegen seiner geringen Temperatur aufgrund der Wasserkühlung keine Berücksichtigung zu finden. Die Rezipientenwand wirkt wegen ihrer niedrigen Temperatur jedoch als Senke für aus der Gasphase kondensierbare Verbindungen und Elemente, weshalb das Gesamtsystem auch als offen anzusehen ist, da Energie und Stoffaustausch, im Sinne von Abtransport aus dem inneren Reaktionsraum, möglich sind.

Betrachtungen zum thermodynamischen Gleichgewicht bieten sich an, da sie den im Regelfall am einfachsten zu betrachtenden Zustand eines Systems darstellen. Auch sind die für Berechnungen notwendigen Daten noch am ehesten für den Gleichgewichtsfall verfügbar.

Die anzustellenden Betrachtungen geben Auskunft über die prinzipiell einstellbaren thermodynamisch bestimmten Eigenschaften, z.B. Konzentrationen der verschiedenen Spezies innerhalb des Systems. Häufig haben die theoretisch ermittelten Ergebnisse jedoch wenig mit den experimentell bestimmten Daten gemeinsam. Maßgeblichen Einfluss hat darauf zum einen der Umstand, daß für gewöhnlich die betrachteten Systeme eben nicht abgeschlossen sind, sondern es sich wie auch in diesem Fall, um offene Systeme handelt, hier mit wachsendem Kristall und z.B. gekühlten Rezipientenwänden. Auch befindet sich das Gesamtsystem nicht in isothermem Zustand, sondern selbst innerhalb einzelner Phasen

sind prozeßbedingt Temperaturgradienten vorhanden. Für die grundlegende Abschätzung der vorhandenen Prozeßfenster und experimentellen Möglichkeiten sind solche thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen jedoch unabdingbar, da sie in kurzer Zeit, bei geringem Aufwand, die Untersuchung verschiedener Variationen ermöglichen, der Festlegung der experimentellen Parameter dienen und somit unnötigen finanziellen Entwicklungsaufwand ersparen.

Verwendung	Material	Elemente
Inertgas		Ar, N ₂
Tiegel	pBN	B, N
GaAs		Ga, As
Abdeckschmelze	B ₂ O ₃	B, O
Wassergehalt des Boroxides	H ₂ O	H, O
Dotiergas	CO	C, O

Tabelle 2.1: Im Züchtungssystem vorkommende und an Reaktionen teilnehmende Komponenten

Besonders deutlich zeigen sich die Differenzen zwischen den thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen und der experimentellen Realität am Beispiel des Kohlenstoffes. Dieser ist als Heizerwerkstoff Teilnehmer des Gesamtsystems, wodurch seine Aktivität im zu betrachtenden System $a_c=1$ sein sollte. Die geradlinige Umsetzung dieser Aktivität bei den durchgeführten Berechnungen würde im Ergebnis zur Sättigungskonzentration des Kohlenstoffes in der GaAs-Schmelze führen. Eine Beeinflussung der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze mit Hilfe der Variation der CO-Konzentration und des Sauerstoffpotentials könnte dann nicht möglich sein, bzw. würde den Verbrauch der Kohlenstoffquelle voraussetzen, was experimentell unsinnig ist. Die Realität zeigt jedoch, daß diese Möglichkeit besteht. Dieser Widerspruch ist wahrscheinlich der geometrischen Trennung des Systems in Teilreaktionsräume und stark begrenztem Stoffaustausch zwischen diesen Reaktionsräumen geschuldet. Vorstellbar ist auch eine reaktionskinetische Hemmung der Boudouardreaktion an den Grafitbauteilen der Ofenaufbauten. Für die Erzielung sinnvoller Modellierungsergebnisse, die mit experimentellen Daten zum Kohlenstoffhaushalt der GaAs-Schmelze vergleichbar sind, ist es deshalb notwendig, den Grafit als teilnehmende Phase aus dem System auszuschließen.

In die Gleichgewichtsbetrachtungen sollen alle im System zur Verfügung stehenden Elemente mit einbezogen werden. Diese rekrutieren sich aus den Konstruktionsmaterialien der Zuchtungsanlage, dem Tiegelmateriale, den verwendeten Gasen, der Abdeckschmelze und dem GaAs an sich. Die Tabelle 2.1 enthält eine Aufzählung dieser Materialien mit einem Verweis auf ihrer Verwendung innerhalb der Zuchtungsanlage. Wegen der oben aufgeführten Argumentation enthält die Tabelle nicht den Grafit der Ofenbauteile.

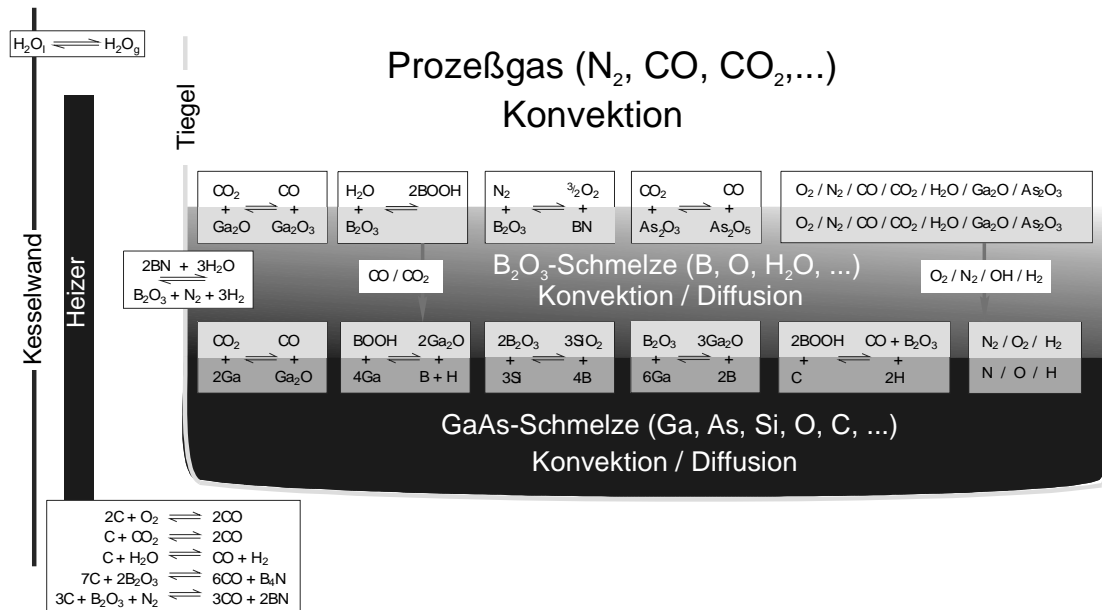


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Komponenten und Reaktionen im Züchtungssystem nach SATO et al. [Sat90] und JURISCH et al. [Jur97]

Reduziert man die festzustellende Mehrfachnennung der Elemente auf eine einfache Aufzählung bleiben zur Untersuchung des Gesamtsystems die Elemente Ga, As, C, O, B, N, Ar, H übrig.

Zahlreiche Autoren (z.B.: [Kik86], [Nis89], [Sat90], [Lam91], [Nis93]) haben sich mit der Formulierung der bestimmenden Reaktionsgleichungen für dieses umfangreiche Reaktionssystem befaßt. An SATO et al. [Sat90] und JURISCH et al. [Jur97] ist Abbildung 2.10 angelehnt, mit dem Versuch, eine übersichtliche Darstellung für die Vielzahl der Reaktionen mit den Orten an denen sie stattfinden, aufzustellen. Aus Abbildung 2.10 wird ersichtlich, daß sich aufgrund der Vielzahl der auftretenden Spezies solche Einzelbetrachtungen jedoch außerordentlich schwierig und aufwendig gestalten. Erfolgversprechender scheint deshalb der von OATES und WENZL [Oat98] empfohlene Ansatz, daß es unwichtig ist, alle Reaktionsgleichungen innerhalb des Systems im Detail zu

kennen, sondern die Untersuchungen auf die Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems zu konzentrieren. Dies ist von OATES und WENZL mit Hilfe des kommerziell verfügbaren Programms Chemsage [Eri90] durchgeführt wurden. Dabei konzentrierten sich ihre Untersuchungen auf den Einfluss der Kohlenstoffoxide und des Wassers auf das Gesamtsystem und ist aus diesem Grund für die hier gesuchten Aussagen besonders interessant. Den gleichen Ansatz, nur erweitert um die Betrachtung des Einflusses des Stickstoffes in der Systematmosphäre und dessen Wechselwirkung mit dem Boroxid bei hohen Drücken, wie sie zum Beispiel für die Hochdrucksynthese von GaAs oder auch die Hochdruck LEC-Züchtung zum Einsatz kommen, wurde von KORB et al. [Kor99] gewählt. Auf dem dort beschriebenen Modell basieren auch diese Betrachtungen und mit den dort gemachten Ausführungen sollen die Bedingungen bei der Niederdruck-VGF-Züchtung verglichen werden.

2.4.2 Verwendete thermodynamische Berechnungsmodelle

Die durchgeführten Modellrechnungen basieren auf dem Prinzip der Minimierung der freien Enthalpie G durch Variation der Stoffmengen mit numerischen Methoden. Dabei können eine Vielzahl von Komponenten, Phasen und Reaktionsmöglichkeiten simultan berücksichtigt werden. Die üblicherweise angewandte Reduzierung der Betrachtungen auf wenige, ausgewählte Reaktionsgleichungen ist für die verwendeten Lösungsmethode nicht geeignet, da wegen der Vielzahl der berücksichtigten Spezies nicht entschieden werden kann, welche Reaktionsgleichung berücksichtigt werden muß und welche nicht.

Es wurden zwei Mischphasenmodelle ausgewählt, die für den speziellen Anwendungsfall als am geeignetsten erschienen.

I. Modellansatz: Ideale Mischphase

$$G_m^\phi = \sum_i x_i \cdot \mu_i + R \cdot T \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (2.4.1)$$

G - freie Enthalpie, ϕ - Phase, i - Komponente, μ_i - chemisches Potential der Komponente i der Phase ϕ , x - Konzentration.

Der große Nachteil dieses Modells besteht darin, daß keine Veränderung von Stoffdaten durch Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen Spezies berücksichtigt wird. Für die auftretende Gasphase wird diese Situation als näherungsweise gegeben angesehen. Für die bei der Kristallzüchtung verwendeten geringen Gesamtdrucke ist der Fehler für die Vereinfachung, daß die Fugazitäten der Spezies gleich ihrem Partialdruck sind, akzeptabel klein. Diese Aussage gilt nur für ausreichend niedrige Gesamtdrucke.

II. Modellansatz: Substitutionsmodell nach REDLICH-KISTER-MUGGIANO [Red48], [Mug75]

Für die auftretenden flüssigen Phasen führt die Annahme einer idealen Mischung zu stark fehlerbehafteten Resultaten. Für diese wurden deshalb experimentell bestimmte Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in das Modell implementiert. Daraus ergibt sich folgender Formelansatz:

$$G_m^\phi = \sum_i x_i \mu_i + R \cdot T \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_v L_{i,j}^v \cdot (x_i - x_j)^v \quad (2.4.2)$$

i,j - Komponenten, v - Laufvariable, L - Wechselwirkungsparameter.

Dieses erweiterte Modell erfordert die Kenntnis der stoffspezifischen Wechselwirkungsparameter L und der Koeffizienten v. Die Wechselwirkungsparameter und Koeffizienten können aus Zustandsdiagrammen näherungsweise ermittelt werden. Das Vorgehen für die im aktuellen Fall verwendeten Parameter ist bei KORB et al. [Kor99] näher beschrieben.

Für die Festkörper wurden prinzipiell die reinen Phasen als existent angenommen.

Für die Rechnungen wurde ein konstanter Satz thermodynamischer Daten herangezogen. Auf dieser Basis erlaubt das Modell durch Eingabe der Parameter Temperatur, Stoffmenge, Volumen und Druck die sich einstellenden Gleichgewichte zu berechnen. Das bedeutet, daß jeweils drei die technologische Situation charakterisierende Parameter vorgegeben werden müssen und der vierte als Resultat berechnet wird. Es ist z.B. möglich das Volumen, die Temperatur und die Einwaagemengen vorzugeben und als Ergebnis die Partialdrücke der einzelnen Spezies und damit auch den Gesamtdruck zu erhalten. Des weiteren ergibt sich die Zusammensetzung der flüssigen Mischphasen. Dabei muß jedoch die Phasenregel berücksichtigt werden. Das heißt, die Anzahl an Phasen muß kleiner sein als der Term Komponenten plus zwei, um die Zielfunktion als Freiheitsgrad berechnen zu können.

Die Datensätze, die das Gesamtsystem beschreiben, wurden den SGTE-Datenbanken [SGT96], [SGT94] entnommen.

Für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte wurde das kommerziell verfügbare Programm ChemSage [Eri90] verwendet.

Aus den in der GaAs-Schmelze ermittelten Konzentrationen kann dann mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Verteilungskoeffizienten auf die Konzentration im Kristall zurückgerechnet werden.

2.4.3 Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung im Vergleich mit ausgewählten experimentellen Daten

Für den Vergleich von experimentellen Daten mit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung sind in Abbildung 2.11 experimentelle Kohlenstoffwerte aus VGF-Züchtungen als Funktion der im Züchtungssystem vorhandenen CO-Fugazität aufgetragen. Die experimentellen Kohlenstoffwerte für die Schmelze wurden durch Rückrechnung aus an Kopf- und Endwafern mittels LVM ermittelten Kohlenstoffkonzentrationen unter Annahme eines Verteilungskoeffizienten für Kohlenstoff von $k=2$ erhalten.

Inertgas	Stickstoff	2 bis 10 bar
Dotiergas	Kohlenmonoxid	0 bis 70000 ppmV

Tabelle 2.2: Experimentelle Rahmenbedingungen für die VGF-Züchtungen

Die modellierten Abhängigkeiten sind aus KORB et al. [Kor99] entnommen. Damit kann für die gewählten Bedingungen bei der Züchtung in guter Näherung von einer Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ausgegangen werden. Es läßt sich somit für den vorliegenden Fall eine zufriedenstellende Übereinstimmung von Rechnung und Modell konstatieren. Die prinzipiellen experimentellen Bedingungen für die Variation der Gasphase sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Erkennbar wird, daß die Endwerte jeweils über den für die Kristallköpfe errechneten Werten liegen. Dies deutet auf eine wahrscheinlich verzögerte Gleichgewichtseinstellung

aufgrund von Transportprozessen hin, oder auf Reaktionen des Kohlenstoffs mit oberhalb der Schmelze befindlichen Sauerstoffträgern. Das heißt, vor Beginn der Kristallzüchtung wäre eine längere Stabilisierungszeit notwendig, um das endgültige thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, oder die Entfernung des im Boroxid befindlichen Wassers war im Zeitraum der Stabilisierung möglicherweise noch nicht komplett abgeschlossen. Die experimentell ermittelten Kohlenstoffwerte liegen zwischen den Linien für 5 bis 20 bar Stickstoffdruck. Da die für gewöhnlich beim VGF experimentell verwendeten Drücke eher am unteren Ende dieses Intervalls liegen, ergibt sich auch da Argumentationsbedarf.

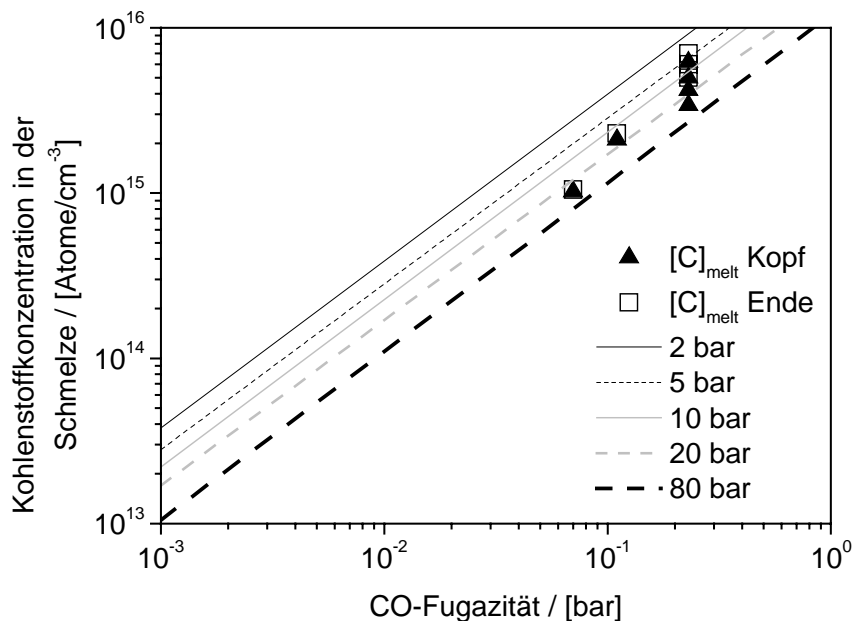


Abbildung 2.11: Berechnete Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und experimentelle Kohlenstoffkonzentrationen als Funktion der CO-Fugazität unter Einbeziehung des Stickstoffdruckes als variablem Parameter

Als am wahrscheinlichsten kann eine bei der Modellierung zu gering angesetzte Temperatur für den Bereich des Boroxides angenommen werden. Dadurch wird die Zersetzung des Boroxides nicht hinreichend beschrieben. Der Grad der Boroxidzersetzung ist sowohl durch höhere Temperaturen, aber auch durch höhere Stickstoffpartialdrücke und der dann folgenden Bildung von Bornitrid zu beschreiben. Da experimentelle Daten zum Nachweis von Bornitridflitter auf und im Boroxid erst für hohe Stickstoffpartialdrücke von EMORI et al. [Emo84] und MÜLLER et al. [Mül96] beschrieben werden, kann die Unschärfe bei der Temperaturwahl als wahrscheinlich angesehen werden.

Nicht vollständig auszuschließen ist auch die Unzulänglichkeit des verwendeten Modells für diese exakten Fragenstellungen. Das heißt, die im Modell befindlichen Daten, die ja zum Teil durch Näherung gewonnen wurden, können auch zu diesen, wenn auch kleinen Differenzen führen.

2.4.4 Das Knacke-Kellog-Diagramm für die VGF-GaAs-Züchtung

Basierend auf dem gleichen Datensatz, wie er für die oben aufgeführte Grafik zum Verlauf der Kohlenstoffkonzentrationen als Funktion der CO-Partialdrücke verwendet wurde, kann ein Stabilitätsdiagramm, siehe Abbildung 2.12, berechnet werden, wie es von OATES et al. [Oat98] vorgeschlagen wurde. Es beschreibt den Stabilitätsbereich des GaAs unter Anwesenheit von Boroxidabdeckschmelze und pBN-Tiegel als Darstellung der Kohlenstoffaktivität als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes. Letztere stellen die beiden bestimmenden thermodynamischen Parameter des Systems dar. Prinzipiell kann dabei die Kristallzüchtung im Koexistenzgebiet des flüssigen GaAs mit der flüssigen Boroxidschmelze stattfinden. Begrenzt wird dies durch die Dissoziation des Boroxides bei niedrigem und die Oxidation des Gallium bei höheren Sauerstoffpotentialen. Die obere Grenze stellt die Kohlenstoffaktivität von eins dar, welche die Sättigungskonzentration des Kohlenstoffs im GaAs darstellt. Ersichtlich wird aus diesem Diagramm, daß wenn das Sauerstoffpotential innerhalb des Koexistenzgebietes fixiert wird, die Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze definiert wird durch die Kohlenstoffaktivität in der Gasphase und umgekehrt. Innerhalb des Koexistenzgebietes ist das unter realen Bedingungen experimentell zugängliche Arbeitsfenster für die chemischen Potentiale des Sauerstoffs und Kohlenstoffs markiert, das durch die Stickstoff- und Kohlenmonoxidpartialdrücke bestimmt wird. Die in der Abbildung befindliche punktierte Linie beschreibt einen konstanten CO-Partialdruck. Dies verdeutlicht, daß die Kontrolle des CO-Partialdruckes in der Gasphase nicht hinreichend für die Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze ist. Vielmehr muß zusätzlich das Sauerstoffpotential festgelegt werden, z.B. durch den Stickstoffpartialdruck. Zusätzlich sind in Abbildung 2.12 Skalen für Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und Bor in der GaAs-Schmelze enthalten, die nur durch das Sauerstoffpotential bestimmt sind. Auf der

rechten Seite ist eine Skala für die Kohlenstoffkonzentration eingetragen, die auf dem von PELZER [Pel00] experimentell ermitteltem Aktivitätskoeffizienten basiert.

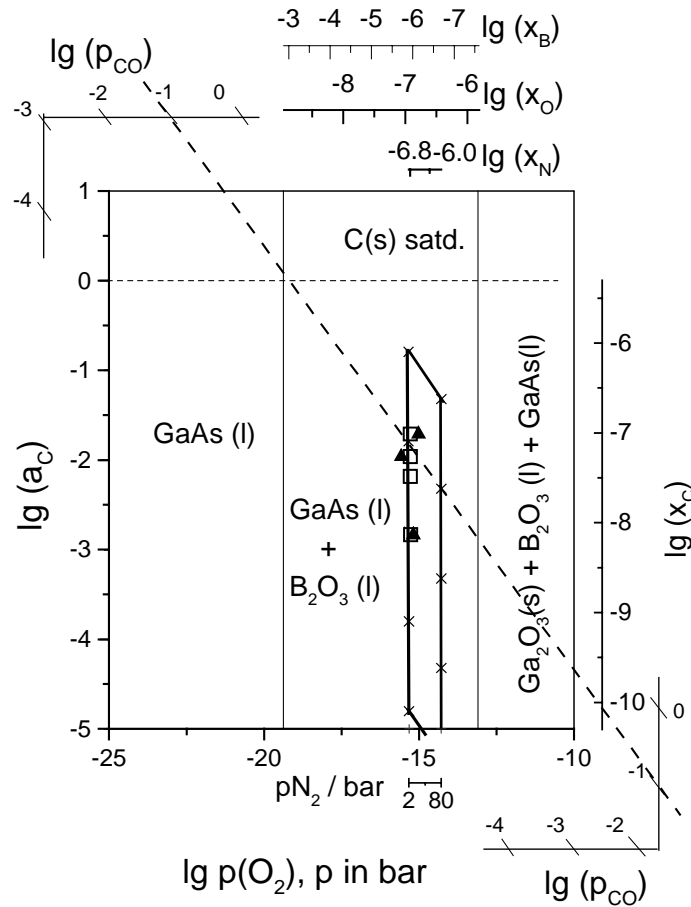


Abbildung 2.12: Auf der Basis thermodynamischer Gleichgewichtsmodellierungen aufgestelltes Stabilitätsdiagramm nach BÜNGER et al. [Bün03] und JURISCH et al. [Jur05] für das flüssigkeitsgekapselte VGF (LEC)-Züchtungssystem, ergänzt durch einige experimentelle Daten

Die zufriedenstellende Realitätsnähe solcher thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen zeigt sich an den in Abbildung 2.12 eingefügten, experimentell ermittelten Daten, die bei konstantem Stickstoff-, aber variablen CO-Partialdrücken erzeugt wurden. Die Ergebnisse bestätigen auch die erwarteten gleichen Abhängigkeiten für die unter VGF-Bedingungen gezüchteten GaAs-Kristalle, wie sie für LEC-Kristalle bekannt sind. Wenn die für die Modellierungen aufgestellten Annahmen richtig sind, sollten demzufolge die gleichen technologischen Möglichkeiten bezüglich der Einstellung definierter Kohlenstoffkonzentrationen vorhanden sein, wie für das LEC-Verfahren.

Für ein kontrolliertes Einstellen der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und damit im wachsenden Kristall ist im Ergebnis der thermochemischen Gleichgewichtsbetrachtungen die Kontrolle der Kohlenstoffaktivität bei gleichzeitiger Kontrolle des Sauerstoffpotentials notwendig. Für die technologische Umsetzung der Kohlenstoffkontrolle in der GaAs-Schmelze stehen demzufolge der CO-Partialdruck über der Züchtungsanordnung, bei niedrigem und konstantem Sauerstoffpotential, aber auch das verwendete Inertgas und dessen Druck zur Verfügung. Als Nebenkontrollparameter sind der Wassergehalt des Boroxides und dessen Temperatur zu beachten.

2.5 Einstellung semi-isolierenden Verhaltens in VGF-Kristallen – Widersprüche zwischen Theorie und experimentellem Befund

2.5.1 Experimentelle Ausgangssituation

Wie in 2.2 anhand der Betrachtungen zu Störstellen in GaAs und deren Kompensationsverhalten ausgeführt wird, werden die semi-isolierenden Eigenschaften von nominell undotiertem GaAs von den Konzentrationen des dominierenden Akzeptors C_{As} und des bestimmenden intrinsischen Donators $EL2$ determiniert. Diese erwartete Bestimmtheit der semi-isolierenden Eigenschaften ließ sich bei der VGF-Züchtung von nominell undotiertem VGF-GaAs aus Hochdrucksynthesematerial zu Beginn der Arbeit nicht reproduzierbar über die gesamte Kristalllänge realisieren. Das heißt, der spezifische elektrische Widerstand des erzeugten Materials sank von Werten um ca. $1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ im keimnahen Bereich auf Werte $\leq 1 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ im zentralen Rumpfbereich der Kristalle ab, um am Ende der Kristalle wieder auf Werte um $1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ anzusteigen. Dieser Befund ist exemplarisch in Abbildung 2.13 für einige VGF-Kristalle mit 100 mm Durchmesser dargestellt.

Dieser, experimentell nicht erwartete, aber auch nicht kontinuierlich reproduzierbare Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes entlang der Kristallachse bedurfte einer zwingenden Erklärung. Die Notwendigkeit zur Klärung ergab sich sowohl aus

wirtschaftlichen Zwängen, da solche Kristalle als Ausschuß keiner Verwendung als Substrat zugeführt werden können und damit das Betriebsergebnis mindern, als auch aus wissenschaftlichem Interesse an der Erklärung des unerwarteten Phänomens.

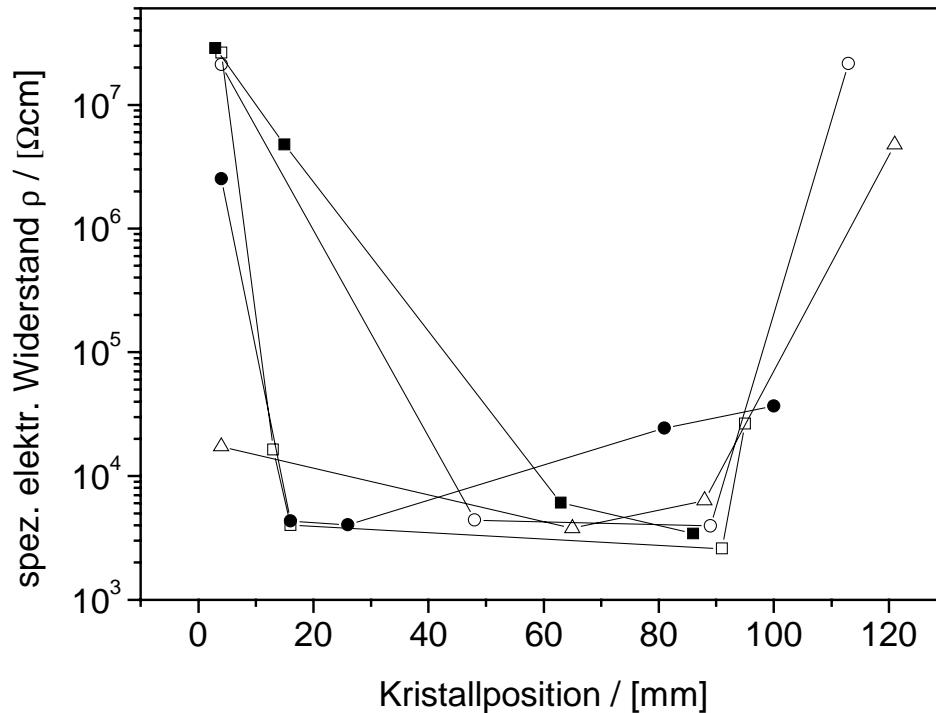


Abbildung 2.13: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Meßposition im Kristall für eine Auswahl nominell undotierter VGF-GaAs Kristalle

Für einen ersten analytischen Erklärungsansatz wurden im Anschluß an die mittels van der Pauw-/Hallmessung durchgeführte Ermittlung der Ladungsträgerkonzentration, der Elektronenbeweglichkeit und des spezifischen elektrischen Widerstandes, der in Abbildung 2.13 als Funktion der Kristalllänge aufgetragen ist, die Kohlenstoffkonzentrationen der Kristalle an regelmäßig über die Kristalllänge verteilten Proben mittels LVM analysiert. Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration ist als Funktion des erstarrten Anteils der Schmelze in Abbildung 2.14 dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurvenschar ist mit guter Reproduzierbarkeit abzulesen, das die Konzentration des Akzeptors C_{As} für diese Kristalle mit größer werdender Kristalllänge stetig abnimmt. Aus den Kurvenverläufen läßt sich ein Verteilungskoeffizient von ca. 1,5 - 2 abschätzen, der sich in guter Übereinstimmung mit zahlreichen Publikationen befindet [SAT90], [KRE90]. Beispielhaft ist in die Abbildung ein theoretisch errechneter Verlauf mit einem effektiven Verteilungskoeffizienten von $k_{eff}=2$ für eine Anfangskonzentration des Kohlenstoffs in der GaAs-Schmelze von $c_0=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

eingefügt. An dieser Stelle sei schon angemerkt, daß sich daraus zwanglos ableiten läßt, daß das System VGF-Schmelze/Kristall demzufolge unter den experimentell gewählten Bedingungen für Kohlenstoff als abgeschlossen gegenüber der umgebenden Ofenatmosphäre angesehen werden kann. Diese Abgeschlossenheit soll an späterer Stelle diskutiert werden.

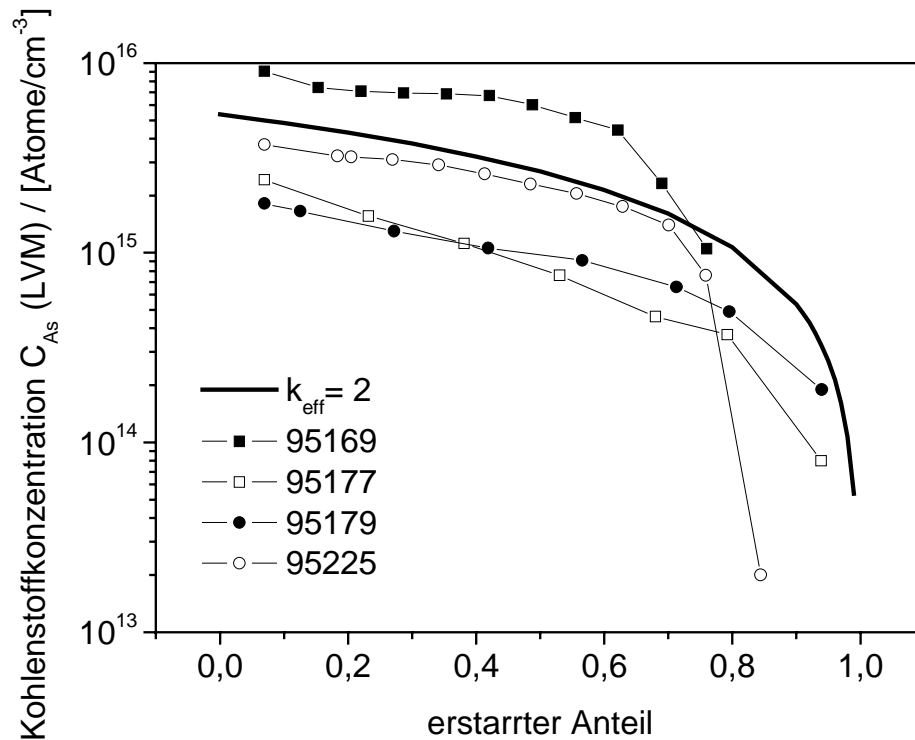


Abbildung 2.14: Kohlenstoffkonzentration ausgewählter GaAs VGF-Kristalle als Funktion des erstarrten Anteils

Außerordentlich erstaunlich ist, daß der Verlauf der Kohlenstoffkonzentrationen nahezu unbeeinflusst von den gewählten experimentellen Bedingungen scheint, wie sie in Tabelle 2.3 aufgelistet sind. Aus der Literatur war entsprechend den Ausführungen unter Abschnitt 2.3 für die GaAs-Züchtung nach dem LEC-Verfahren gut bekannt, daß mit Hilfe der Variation der CO-Konzentration in der Gasphase, bei konstantem Sauerstoffpotential, die Kohlenstoffkonzentration im gezüchteten Kristall bestimmt werden kann. Die Erhöhung der CO-Konzentration in der Gasphase um den Faktor 20 führt jedoch im vorliegenden eigenen experimentellen Fall weder zu einer Reaktion hinsichtlich des Konzentrationsverlaufes über die Kristalllänge, noch zur signifikanten Variation dessen absoluter Höhe. Das Sauerstoffpotential im System wurde zu diesem Zeitpunkt als niedrig und konstant entsprechend den Erfahrungen aus der LEC-Kristallzüchtung angenommen.

Vielmehr drängt sich der Verdacht auf, daß nur der mit der als Vorlaufmaterial eingesetzten GaAs-Hochdrucksynthese eingetragene Kohlenstoff die c_0 -Konzentration festlegt und der Verlauf durch den Verteilungskoeffizienten bestimmt wird.

Kristallnummer	$m_{\text{B}_2\text{O}_3}$ [g]	Wassergehalt $_{\text{B}_2\text{O}_3}$ [ppmw]	Spülvorgang der Rezipienten- atmosphäre vor Kristallzuchtung	finale CO- Konzentration [ppmV]
95169	550	500	Nein	ca. 2000 (ungeregelt)
95177	550	500	Ja, N ₂	4000
95179	550	500	Nein	6000
95225	550	500	Nein	43000

Tabelle 2.3: Experimentelle Bedingungen für die Züchtung der VGF-Kristalle für die in Abbildung 2.13 der spezifische elektrische Widerstand und in Abbildung 2.14 die Kohlenstoffkonzentrationen jeweils als Funktion des erstarrten Anteils aufgetragen sind

Fügt man die an den mitteloehmigen Kristallen aus den Abbildungen 2.12 und 2.13 ermittelten Kohlenstoffkonzentrationen als Ausgangsdaten in das Kompensationsmodell ein, so sollten diese hinreichend sein, sicher spezifische elektrische Widerstände größer $1 \times 10^7 \, \Omega \text{cm}$ zu gewährleisten, wenn nicht weitere Donatoren im Material vorhanden sind. Die Summenkonzentrationen dieser Donatoren müssen entsprechend den Ausführungen zum Kompensationsverhalten in der gleichen Größenordnung der im Material analysierten Kohlenstoffkonzentration erwartet werden.

Vermutet man nun Restverunreinigungen als Ursache für diesen Widerstandsverlauf, so ist an diesen extrinsischen Störstellen Ladungsträgerstreuung zu erwarten. Dies sollte, wie in den Ausführungen zum Kompensationsverhalten von GaAs dargestellt, zu einer maßgeblichen Verminderung der Ladungsträgerbeweglichkeit führen. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit im Rahmen der elektrischen Basischarakterisierung ermittelt wurde, bietet sich vor der Durchführung weiterer kostspieliger Analysen ein Vergleich der ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten mit gut gesicherten Vergleichsdaten an. Als Referenz wurden an GaAs LEC-Kristallen ermittelte Daten ausgewählt. Diese unterliegen innerhalb der Routinefertigung einer strengen Kontrolle auf der Basis langjähriger

analytischer Erfahrungen. In Abbildung 2.15 sind die mittels van der Pauw-/Hallmessung ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten der Kristallenden der auffälligen GaAs VGF-Kristalle als Funktion ihres spezifischen elektrischen Widerstandes aufgetragen, in deren Rumpfmittle die spezifischen elektrischen Widerstände auf Werte $<10^7 \Omega\text{cm}$ absinken.

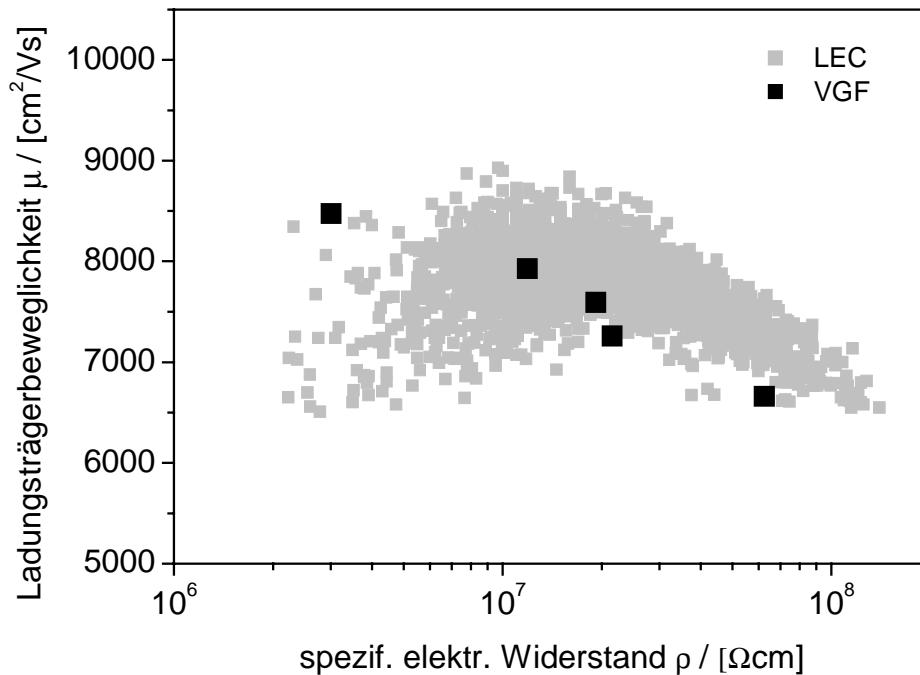


Abbildung 2.15: Beweglichkeit als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstandes für eigene ausgewählte VGF-Proben, hinterlegt mit LEC-Daten eines kommerziellen Herstellers als Referenz

Die Daten der Kristallenden wurden deshalb gewählt, da an ihnen ein größerer Effekt potentieller Verunreinigungen auf das Kompensationsverhalten zu erwarten ist, als an den Kristallköpfen. Dieser Effekt resultiert aus den Verteilungskoeffizienten der experimentell maßgeblichen Hauptverunreinigungen, die eine Anreicherung dieser an den Kristallenden erwarten lassen. Die Darstellung zeigt, daß zwar die Streuung der Ladungsträgerbeweglichkeiten groß ist, die ermittelten Werte für das VGF-Material jedoch noch innerhalb der auch beim LEC vorhandenen Variationsbreite liegen. Die generell feststellbare Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeiten mit steigenden Widerständen ist der Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration geschuldet. Die wachsende Konzentration dieser extrinsischen Störstelle verursacht zunehmend Ladungsträgerstreuung, was zur meßbaren Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt.

Metallische Verunreinigungen können mit diesen Ergebnissen zwar nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, die hohen und in die Gesamtheit der LEC-Daten fallenden Beweglichkeitsdaten des VGF-Materials sind aber ein starker Indikator für eine nicht verunreinigungsbedingte Ursache des festgestellten Widerstandsabfalles für VGF-Material. Die Variationsbreite der Ladungsträgerbeweglichkeiten für VGF-Material wird maßgeblich durch die hier aufgetragenen, an ungetemperten Kristallen gewonnen Messwerte verursacht.

	Standard HDS	Standard LEC	95169 K6	95169 E2	95171 K2	95171 E2
	[cm ⁻³]	[cm ⁻³]	[cm ⁻³]	[cm ⁻³]	[cm ⁻³]	[cm ⁻³]
B	$1,33 \times 10^{17}$	$2,0 \times 10^{16}$	$1,1 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{15}$	$2,7 \times 10^{15}$	$2,8 \times 10^{15}$
Mg	$<3,34 \times 10^{14}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$
Al	$<3,1 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$
Si	$<3,34 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{14}$	$1,7 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{14}$	$9,3 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{14}$
S	$<3,34 \times 10^{14}$	$8,9 \times 10^{13}$	$1,1 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{14}$	$5,3 \times 10^{13}$	$1,7 \times 10^{14}$
Ca	$<3,99 \times 10^{14}$	$<2,2 \times 10^{14}$	$<2,2 \times 10^{14}$	$<2,2 \times 10^{14}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<1,8 \times 10^{14}$
Sc		$<4,4 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{14}$
Ti		$<8,9 \times 10^{12}$	$<8,9 \times 10^{12}$	$<8,9 \times 10^{12}$	$<8,9 \times 10^{12}$	$<8,9 \times 10^{12}$
V		$<8,9 \times 10^{12}$	$<4,4 \times 10^{12}$	$<4,4 \times 10^{12}$	$<4,4 \times 10^{12}$	$<4,4 \times 10^{12}$
Cr	$<3,34 \times 10^{14}$	$4,4 \times 10^{13}$	$<3,1 \times 10^{13}$	$<3,1 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$
Mn	$<3,1 \times 10^{14}$	$<1,3 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{12}$	$<8,9 \times 10^{12}$	$<1,3 \times 10^{13}$	$<1,3 \times 10^{13}$
Fe	$<4,87 \times 10^{14}$	$4,4 \times 10^{13}$	$<1,8 \times 10^{13}$	$<1,8 \times 10^{13}$	$<1,8 \times 10^{13}$	$2,7 \times 10^{13}$
Ni	$<2,22 \times 10^{14}$	$<3,1 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$
Cu	$<1,33 \times 10^{14}$	$5,3 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$
Zn	$<9,75 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$
Se	$<2,22 \times 10^{14}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$
Cd		$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<4,4 \times 10^{13}$
Sn	$<1,77 \times 10^{14}$	$<4,4 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$	$<8,9 \times 10^{13}$
Sb		$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$
Te		$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,2 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$	$<2,7 \times 10^{13}$
Pb	$<8,86 \times 10^{14}$	$<1,8 \times 10^{13}$	$<1,3 \times 10^{13}$	$<1,3 \times 10^{13}$	$<1,3 \times 10^{13}$	$<1,3 \times 10^{13}$

Tabelle 2.4: GDMS Analyseergebnisse zu den Kristallen 95169 und 95171 sowie eine Standardanalyse für LEC-Material (auch GDMS) und HDS (rf SSMS (radio frequency Spark Source Mass Spectroscopy), AES (Atomemissionsspektroskopie))

In ungetempertem GaAs ist die Konzentration der intrinsischen Störstelle EL2 insgesamt niedrig und zusätzlich großen Schwankungen innerhalb des Materiales

unterworfen. Erinnert sei in diesem Zusammenhang an die Ausführungen im Abschnitt 2.2 zu zellwandnahen und zellinneren Bereichen.

Um auch letzte Zweifel für das Auftreten von Verunreinigungen auszuräumen, sind an einem Teil der Proben GDMS-Analysen (Glow Discharge Masses Spektrometrie) durchgeführt wurden. Diese Analysemethode eignet sich insbesondere für metallische Verunreinigungen und zeichnet sich durch meist sehr niedrige Nachweisgrenzen im Bereich einiger ppba und darunter aus. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Zum Vergleich wurden durchschnittliche Werte für semi-isolierendes LEC-Kristallmaterial mit aufgeführt, die exemplarisch aus in langjähriger Fertigungsüberwachung ermittelten Daten ausgewählt wurden. Der Vergleich mit diesen Daten zeigt, daß wie schon in der Diskussion zum Thema Beweglichkeit vermutet, metallische Verunreinigungen nicht die Ursache für den Widerstandseinbruch sein sollten.

Diese Aussage bezieht sich auf den gewählten Umfang der analysierten Elemente, der jedoch die typischen Problemfälle aus der Erzeugungskette der Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe, siehe z.B. SWIGGARD et al. [Swi77], FARGES et al. [Far82], LAMBERT et al. [Lam90], IMMENROTH et al. [Imm94] sowie des Fertigungsumfeldes bei der Herstellung von GaAs-Einkristallen umfaßt. Betrachtet man die GDMS-Analysedaten im Detail, so zeigt sich, daß die Verunreinigungskonzentrationen für das VGF-Material mindestens genau so niedrig sind, wie die des LEC-Materials [Bün01], tendenziell eher noch geringer ausfallen. Die in Tabelle 2.4 aufgeführten Verunreinigungskonzentrationen für die HDS unterscheiden sich von den Daten für einkristallines Material. Diese Differenzen sind den verwendeten Analyseverfahren geschuldet.

Sie sind jedoch mit Ausnahme des Bors durchweg kleiner als die Nachweisgrenze der für diese Analysen verwendeten Verfahren. Da für die Analysen an HDS-Material keine GDMS verwendet wurde, liegt an der grobkristallinen, einem Gußgefüge ähnlichen Struktur der Synthesereguli. Diese Struktur ist dem Erstarrungsvorgang geschuldet und führt entlang der Korngrenzen zu Segregationseffekten. Da bei einer GDMS-Analyse nur kleine Volumina beprobt werden, ist sie für inhomogenes Material, wie für HDS-Material, nicht die Methode der Wahl. Deshalb wurden dafür andere, mit größeren Probenvolumina agierende Analyseverfahren ausgewählt.

Da der Hochdrucksyntheseprozess getrennt von der Kristallzüchtung durchgeführt wurde, stellt sich für das GaAs bis zum Beginn der eigentlichen Kristallzüchtung durch das wiederholte Einschmelzen des GaAs unter Boroxid vor Züchtungsbeginn ein weiterer

Raffinationseffekt ein. Dabei kann das mit dem frischen Boroxid erneut in das System eingetragene Wasser nach LAMBERT et al. [Lam90] und [Lam91], IMMENROTH et al. [Imm94] mit den noch enthaltenen Verunreinigungen reagieren und diese oxidieren. Dadurch wird ein Austragen der Verunreinigungsoxide aus der GaAs-Schmelze in die oxidische Abdeckschmelze möglich. Diese weist, im Unterschied zur GaAs-Schmelze, für Oxide eine hohe Löslichkeit auf.

Auch das Silizium, das in mehreren Arbeiten, z.B. bei BROZEL et al. [Bro78], OLIVER et al. [Oli81], OSAKA et al. [Osa85], KREMER et al. [Kre90], BOURRET UND MERK [Bou91] und FRANK [Fra95], als Ursache für die Nichterfüllung der Kompensationsbedingungen für semi-isolierendes Verhalten erkannt und herausgearbeitet wurde, ist nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar. Diese sind nicht hinreichend, um für diese Kristalle, die durchschnittlich $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} C_{\text{As}}$, jedoch sicher mehr als $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} C_{\text{As}}$ enthalten, die niedrigen Widerstände zu erklären. Die insgesamt niedrigen Si-Konzentrationen sind sicherlich dem quarzglasfreien Synthese- und Kristallzüchtungsaufbau geschuldet, die sich beide von den in den oben zitierten Arbeiten gewählten experimentellen Aufbauten deutlich unterscheiden. Dort wurde meist in Quarzglasampullen gezüchtet und synthetisiert, deren Leervolumen entweder durch eine As-Zuwaage oder eine temperaturgeregelte As-Quelle mit einer stabilisierenden As-Atmosphäre versehen wurde. Die Kontamination der GaAs-Schmelze mit Silizium erfolgte dabei über einen Gasphasentransport des SiO. Da sich im hier gewählten Synthese- und Züchtungssystem kein Siliziumträger befindet, kann dieser häufige Verunreinigungsmechanismus erfolgreich unterdrückt werden.

Im folgenden wurden Untersuchungen mittels LVM-Spektroskopie an diesen, nominell undotierten, aus Hochdrucksynthesematerial hergestellten und durch Widerstandsausfälle gekennzeichneten, VGF-Kristallen durchgeführt. Diese ergaben eine Sauerstoffkonzentration $oc\text{-}O_{\text{As}}$ von bis zu $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Diese Sauerstoffkonzentration unterscheidet sich deutlich von den bekannten Ergebnissen an typischem LEC-Material, das unter nominell gleichen Synthese- und Züchtungsbedingungen hergestellt wurde.

Für LEC-Material ist nach KORB et al. [Kor99] bekannt, daß eine hohe Kohlenstoffkonzentration im Kristall eine niedrige Sauerstoffkonzentration bedingt und umgekehrt. Für VGF-Material scheint dieser Grundsatz so nicht zu gelten. Die Analyseergebnisse zeigen, daß in unter VGF-Bedingungen gezüchteten Kristallen hohe Kohlenstoffkonzentrationen mit hohen Sauerstoffkonzentrationen koexistieren können. In

Abbildung 2.16 ist exemplarisch für einen ausgewählten VGF-Kristall der Verlauf der Sauerstoffkonzentration $oc-O_{As}$ als Funktion des erstarrten Anteils aufgetragen. Die Gesamtsauerstoffkonzentration dieses VGF-Materials ist dabei über die Kristalllänge nahezu konstant und beträgt 1×10^{16} bis $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Im untersuchten Material entfällt dabei von der ermittelten Gesamtsauerstoffkonzentration, wie der Abbildung 2.16 zu entnehmen ist, bis zu $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf den elektrisch aktiven Defekt $oc-O_{As}$.

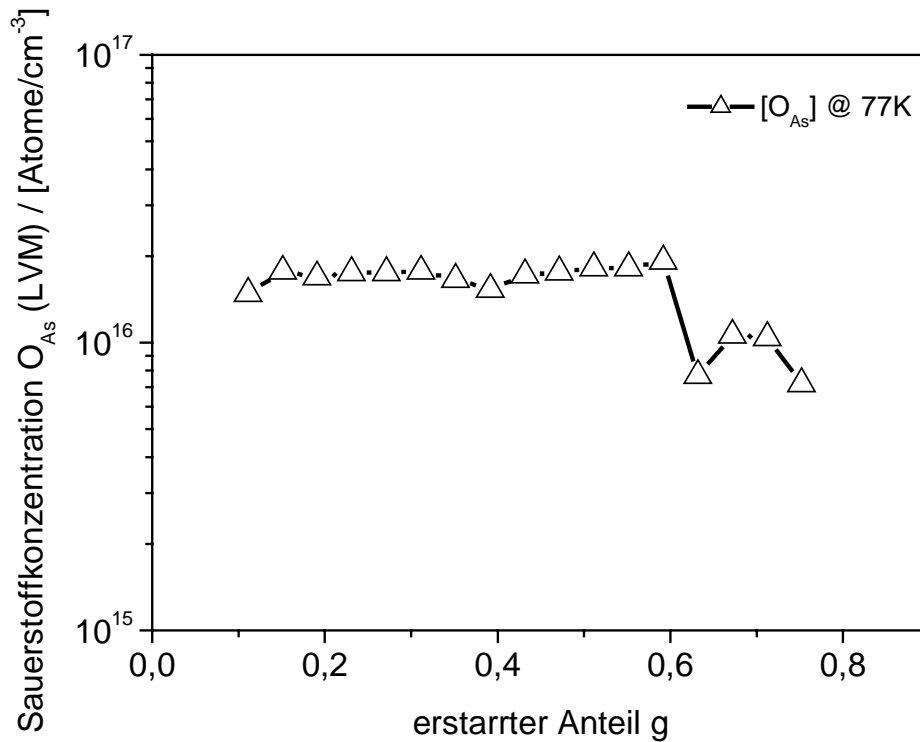


Abbildung 2.16: Sauerstoffkonzentration O_{As} eines ausgewählten eigenen GaAs VGF-Kristalles als Funktion des erstarrten Anteils

Dieser Defekt bildet, wie in Abschnitt 2.2.4 dargestellt, in der Bandlücke des GaAs ein Donatorniveau aus. Bei hinreichend hoher Konzentration kann das zu einer Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstandes führen. Bei einer zugehörigen Kohlenstoffkonzentration von 1×10^{14} bis $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, wie z.B. in der Abbildung 2.14 gezeigt, ist zu erwarten, daß dieses Material von der elektrisch aktiven Störstelle $oc-O_{As}$ dominiert wird, das Fermi-niveau nicht mehr am EL2 lokalisiert ist und demzufolge kein semi-isolierendes Verhalten aufweist. Die ermittelten Konzentrationen für $oc-O_{As}$ und das festgestellte Niveau des spezifischen elektrischen Widerstandes entsprechen gut den in der Literatur von ALT [Alt89] und SIEGEL et al. [Sie97] vorgeschlagenen Mindestkonzentrationen und Widerstandswerten. Ein Widerspruch zwischen Theorie und experimentellen

Ergebnissen besteht für das Kompensationsverhalten von GaAs VGF-Kristallen bei genauer Analyse demzufolge nicht.

Für das kontrollierte Einstellen eines gewünschten spezifischen elektrischen Widerstandes für nach dem VGF-Verfahren gezüchteten GaAs-Kristallen ist jedoch neben der gezielten Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration in Schmelze und Kristall auch die Beherrschung der Sauerstoffkonzentration von hoher Wichtigkeit.

2.6 Präzisierte Aufgabenstellung

In den vorangegangenen Abschnitten des zweiten Kapitels wurde in den Ausführungen zum Kompensationsverhalten von GaAs herausgearbeitet, daß für die gezielte Einstellung eines gewünschten spezifischen elektrischen Widerstandes die Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration C_{As} und der Sauerstoffkonzentration $oc-O_{As}$ in den Kristallen beherrscht werden muß. Diese Kontrollmöglichkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ergibt sich aus der Bewertung der Literatur nur, wenn für das reale Züchtungssystem ein Arbeitspunkt unter festem Kohlenstoff- und Sauerstoffpotential festgelegt werden kann. Für das LEC-Verfahren wurde dies zunächst aus einer großen Anzahl von Experimenten auf heuristische Weise ermittelt. Später konnten für das LEC-Verfahren die bestehenden Zusammenhänge durch die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung erklärt werden. Für das offene VGF-Verfahren war es trotz der allgemeinen Gültigkeit der Aussagen aus den thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierungen nicht möglich, auf die gleiche Weise wie beim LEC-Verfahren erfolgreich die Kohlenstoff und die Sauerstoffkonzentration in den Kristallen zu kontrollieren. Dies zeigten einige einfache VGF-Experimente unter Anwendung der LEC-Prinzipien.

Das Ziel der Arbeit bestand also in der Entwicklung einer Technologie, die entsprechend den für die thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen hinterlegten Bedingungen, eine Kohlenstoff- und Sauerstoffkontrolle bei der VGF-Züchtung ermöglichen. Für dieses Ziel waren die im folgenden aufgeführten Teilaufgaben zu untersuchen.

Im Kapitel 3 werden einige im Rahmen der Anfertigung der Arbeit angewendete Meßverfahren, die Standardexperimente und der verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt.

Das Kapitel 4 enthält denjenigen Teil der experimentellen Untersuchungen und die Diskussion der dabei gewonnenen Ergebnisse, der sich mit den Möglichkeiten zur Kontrolle des Sauerstoffpotentials beschäftigt. Dabei umfassen diese Untersuchungen den Herstellprozeß des Vorlaufmaterials und die eigentliche Kristallzüchtung.

Das Kapitel 5 befaßt sich mit den Möglichkeiten zur gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration in GaAs, bei kontrolliertem Sauerstoffpotential, mit den drei experimentellen Varianten:

Variation des Wassergehaltes des Boroxides

Feststoffdotierung

Variation der CO-Konzentration in der Züchtungsatmosphäre

Geschlossen wird dieses Kapitel mit Sprung-Antwort-Experimenten zum Verständnis der Reaktion der Kohlenstoffkonzentration in den gezüchteten Kristallen auf sprunghafte Veränderungen der CO-Konzentration in der Züchtungsatmosphäre bei konstantem Sauerstoffpotential.

Die experimentellen Ergebnisse werden im Kapitel 6 zusammenfassend diskutiert.

Im Kapitel 7 wird ein in der Literatur verfügbares Modell zur Beschreibung der Kohlenstoffkonzentration bei der GaAs-Kristallzüchtung vorgestellt und mit unabhängigen Literaturdaten validiert, um es anschließend auf die bei den Sprung-Antwort-Experimenten gewonnenen Daten anzuwenden. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden dann auf VGF-Züchtungen angewendet, deren experimentelle Ergebnisse abschließend vorgestellt werden.

Die Arbeit schließt im Kapitel 8 mit der Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse.

3. Methodologie

3.1 Messungen am GaAs

Alle am GaAs vorgenommenen Hall-/van der Pauwmessungen, Messungen der Kohlenstoffkonzentration C_{As} und der Sauerstoffkonzentration $oc-O_{As}$ mit LVM und EL2-Messungen, die in dieser Arbeit ohne weitere Erläuterungen ausgeführt sind, wurden nicht vom Autor selbst, sondern von der Abteilung Routinemeßtechnik, bzw. den Mitarbeitern der Sondermeßtechnik bei FCM im Rahmen der Fertigungskontrolle und von Entwicklungsprojekten durchgeführt. Trotzdem sollen die beiden hauptsächlichen Meßverfahren zur Ermittlung der elektrischen Kennwerte, spezifischer elektrischer Widerstand, Ladungsträgerkonzentration und Hallbeweglichkeit, sowie zur Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration C_{As} und der Sauerstoffkonzentration $oc-O_{As}$ im folgenden kurz beschrieben werden.

3.1.1 LVM-Messungen zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration

Lokalisierte Gitterschwingungen (localized vibrational modes-LVM) sind durch Verunreinigungen und Gitterbaufehler erzeugte Abweichungen von der Schwingung des idealen Gitters. Sie erscheinen bei punktförmigen Defekten, die verursacht werden, wenn die Wirtsgitteratome oder -ionen durch leichtere Gitterbausteine ersetzt werden oder bei fester werdender Kopplung zwischen zwei Nachbarn. Diese punktförmigen Defekte unterliegen einer hochfrequenten Schwingung als das ideale Gitter. Durch diese Frequenzdifferenz wird eine Deformation des Gitters an diesem Punkt verursacht. Die Amplitude dieser Deformation fällt mit zunehmendem Abstand vom Defekt exponentiell ab. Die Schwingungsmoden lassen sich mittels IR-Absorptionsspektroskopie detektieren. Grundsätzliche Arbeiten zur Anwendung der LVM-Spektroskopie für die Analytik an GaAs wurden z.B. von NEWMAN [New69] publiziert. Die LVM-Spektroskopie zeichnet sich durch eine hohe Defektselektivität aus. Diese beruht auf der Abhängigkeit der Schwingungsmodenfrequenz von der Masse der Fremdatome M_{ext} , der Masse der

nächsten Nachbaratome M_{NN} und der Kopplungsstärke der Fremdatome an die Nachbaratome. Die Schwingungsmodenfrequenz ϖ eines isolierten substitutionellen Punktdefektes entspricht

$$\varpi = \sqrt{k \left(\frac{1}{M_{ext}} + \frac{1}{\chi M_{NN}} \right)} \quad (3.1.1)$$

Dabei gilt für k -Konstante für die Kopplung zwischen dem substitutionellen Fremdatom und den Nachbaratomen und χ -Parameter, der die Kraftkonstanten für Streckung und Biegung zwischen den Atomen des Wirtsgitters beschreibt.

Die LVM-Spektroskopie bietet die Möglichkeit quantitativer Messungen. Die Konzentrationsbestimmungen werden über Kalibrierfaktoren realisiert. Für die in dieser Arbeit aufgeführten LVM-Messungen für oc-O_{As}-Konzentrationen wurde ein Kalibrierfaktor nach NEILD et al. [Nei91] von $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Für die Kohlenstoffkonzentrationen wurde ein Kalibrierfaktor nach ALT et al. [Alt99] von $7,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Die Messungen wurden bei 77 K durchgeführt. Für die ermittelten Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen wurde ein Meßfehler von 10 % abgeschätzt.

3.1.2 Hall-Effekt-Messungen nach van der Pauw Anordnung

Für die physikalische Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters sind die Größen spezifischer elektrischer Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration interessant. Ermitteln lassen sich diese Größen durch die Nutzung des Hall-Effektes. Für die Messung des Hall-Effektes wird die Ablenkung von Ladungsträgern unter der Einwirkung eines senkrecht zu deren Flussrichtung stehenden magnetischen Feldes genutzt. Gemessen werden kann dabei die Hall-Spannung U_H , für die sich nach Gleichung 3.1.2 folgender Zusammenhang ergibt:

$$U_H = \frac{R_H B I}{t} \quad (3.1.2)$$

mit R_H - Hall-Koeffizient, B -magnetische Flussdichte, I -Probenstrom und t - Probendicke. Für den Fall $B \rightarrow \infty$ ergibt sich für den Hall-Koeffizienten der Zusammenhang nach Gleichung 3.1.3

$$R_H = \frac{r}{q(p-n)} \quad (3.1.3)$$

mit r -Hall-Faktor, q -Elementarladung, p -Löcherdichte und n -Elektronendichte. Der Hall-Faktor r beschreibt dabei die Streumechanismen und wird für gewöhnlich zu eins gesetzt. Für die Hallbeweglichkeit μ_H ergibt sich nach Gleichung 3.1.4

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.1.4)$$

mit ρ -spezifischer elektrischer Widerstand bei $B = 0$.

Die elektrische Leitfähigkeit σ stellt den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld \vec{E} und elektrischer Stromdichte \vec{j} nach Gleichung 3.1.5 her

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \rho^{-1} \vec{E} \quad (3.1.5)$$

und entspricht dem reziproken Wert des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ . Für die Messung an einem Hallbalken bei einer gegebenen Magnetflußdichte B ergibt sich dann der spezifische elektrische Widerstand ρ nach Gleichung 3.1.6

$$\rho(B) = \frac{U}{I} \frac{wt}{b} \quad (3.1.6)$$

wobei für U -Spannung zwischen zwei Kontakten, I -angelegter Strom zwischen zwei rechtwinklig zu den Spannungskontakten befindlichen Kontakten, w -Breite des Hallbalkens und b -Abstand zwischen den für die Spannungsmessung benutzten Kontakten gilt. Durch die Messung von σ und R_H ist dann die Bestimmung der Hallbeweglichkeit μ_H möglich.

Einfacher gestalten sich diese Messungen bei Verwendung einer van der Pauw-Anordnung durch die Verwendung einer simpleren Probengeometrie. Diese Anordnung gestattet, nach VAN DER PAUW [Pau58], die Messung des Hall-Effektes an einer beliebigen Probengeometrie, vorausgesetzt die Probe erfüllt die folgenden Anforderungen:

- die Kontakte befinden sich am Umfang der Probe
- die Kontakte sind hinreichend klein im Vergleich zur Probe
- die Probe besitzt eine einheitliche Dicke

in der Probe befinden sich keine Löcher.

Nach diesen Voraussetzungen gilt nach VAN DER PAUW [Pau58] für den spezifischen elektrischen Widerstand ρ bei einer Meßanordnung nach Abbildung 3.1 der Zusammenhang nach Gleichung 3.1.7

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{U_{DC}}{I_{AB}} \right) \quad (3.1.7)$$

Dabei gilt für d -Probendicke, U_{DC} -gemessene Spannung zwischen den Kontakten D und C bei Fluß des Stromes I_{AB} zwischen den Kontakten A und B.

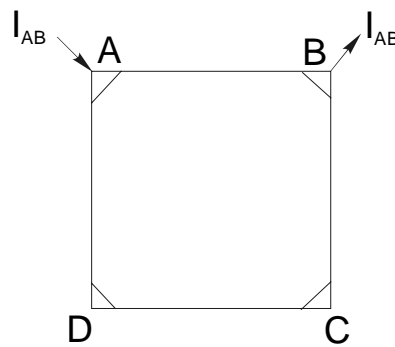


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer van der Pauw Meßprobe

In die Annahmen für die Messungen geht die Forderung einer homogenen Probe ein. Diese Annahme gilt strenggenommen für semi-isolierendes GaAs mit der ihm eigenen zellularen Struktur der Versetzungen nicht. Durch diese Versetzungsanordnung ergibt sich ein „zweiphasiges“ Volumen, bestehend aus versetzungsfreiem Zellinnerem und versetzungsreichen Zellwänden. Die Zellwände wirken als Senken für alle Defekte. Dies führt zu hochohmigem Zellinnerem und im Vergleich dazu zu leitfähigeren Zellwänden. Da der Volumenanteil der Zellwände relativ klein gegenüber dem Volumen in den Zellen ist, kann diese Methode nur für die makroskopische Charakterisierung verwendet werden.

Die für die Messungen verwendeten Proben wiesen eine quadratische Geometrie mit einer Kantenlänge von 27 mm und eine Dicke von 1,3 mm auf. Die notwendigen ohmschen Kontakte wurden durch winkliges Abschleifen der Ecken und Auftragen von Leitsilber auf diese Flächen erzeugt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und unter Verwendung einer magnetischen Flußdichte von $B = 0,49T$.

Für die nach der van der Pauw Anordnung durchgeführten Messungen lassen sich nach VAN DER PAUW [Pau58] der systematische Fehler für den spezifischen elektrischen

Widerstand ρ und den Hall-Koeffizienten R_H , die sich durch eine Abweichung der realen Kontaktgröße von der idealen punktförmigen Annahme ergeben, nach den Gleichungen 3.1.8 und 3.1.9 abschätzen.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \frac{-l^2}{16D^2 \ln 2} \quad (3.1.8)$$

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} \approx \frac{-2l}{\pi^2 D} \quad (3.1.9)$$

Dabei gilt für l -Kontaktlänge und für D -Entfernung zwischen zwei diagonal gegenüberliegenden Kontakten. Unter den gegebenen Meßbedingungen ergibt sich somit für eine Kontaktlänge von ca. 1 mm für den spezifischen elektrischen Widerstand

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx 0,01 \%$$

und für den Hall-Koeffizienten

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} \approx 0,75 \%.$$

Durch die gewählte Probengröße ergibt sich ein zufriedenstellend kleiner systematischer Fehler der beiden Meßgrößen. Eine detaillierte Abschätzung des sich durch die Kontaktgröße ergebenden Meßfehlers auf die Widerstands- und Hall-Koeffizienten-Bestimmung nach van der Pauw Anordnung findet sich bei CHWANG et al. [Chw74].

3.2 Versuchsaufbau

3.2.1 VGF-Ofenaufbau

Für die Experimente wurden zwei verschiedene Typen von VGF-Anlagen bei FCM genutzt. Diese unterscheiden sich durch den in ihnen kristallisierbaren Durchmesser. Dabei handelt es sich um Anlagen vom TAMMAN-STOEBER Typ mit einer Heizeranordnung nach RAMPSBERGER UND MELVIN [Ram27]. Der prinzipielle Aufbau der beiden verwendeten Anlagen ist gleich und entspricht inhaltlich der bei ALTHAUS et al. [Alt96], ALTHAUS [Alt96a], SONNENBERG et al. [Son97], [Son99], [Son99a] und STENZENBERGER et al. [Ste03] beschriebenen Konstruktion. Der Ofenaufbau befindet sich in einem hermetisierbaren und wassergekühlten Autoklaven aus Edelstahl. Der Arbeitsbereich dieses

Autoklaven erstreckt sich von 0,01 mbar bis 10 bar. Alle Konstruktionselemente des Ofenaufbaues sind aus Grafit gefertigt. Dabei wurden unterschiedliche Grafitarten je nach Aufgabe des Konstruktionselementes miteinander kombiniert. Die Isolierbauteile sind aus CBCF® [Cal] gefertigt. Dieses Material weist eine durchschnittliche Dichte von $0,2 \text{ g/cm}^3$ auf und besitzt dank seiner geringen Wärmeleitfähigkeit hervorragende Isolationseigenschaften. Die Ofenbauteile, die der Wärmeführung und -verteilung dienen, sind aus isostatisch gepreßtem Grafit mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit ausgeführt [SGL], [Sch], [Car]. Die für das VGF-Verfahren charakteristische Verschiebung des Temperaturgradienten wird zwischen zwei waagerechten Heizern realisiert, die die Züchtungsanordnung nach oben und unten waagrecht begrenzen. Seitlich der Züchtungsanordnung befindet sich ein Mantelheizer, der für den Wärmeintrag in das System und die Vermeidung nach außen gerichteter, radialer Wärmeflüsse während des Gradient Freeze Prozesses verwendet wird. Der VGF-Prozeß wird im temperaturgeregelten Betrieb durchgeführt. Die Temperaturen der Heizer werden mit je einem dem Heizer zugeordneten W/Re-Thermoelementen gemessen. Die Ausführung der Ofenbauteile aus grafitischen Werkstoffen und die Benutzung von W/Re-Thermoelementen, beide Werkstoffkombinationen sind auch unter leichter Arsenatmosphäre stabil, gestatten die GaAs-Züchtung im offenen System, bei dem die GaAs-Schmelze nur durch eine Boroxidschmelze abgedeckt wird. Diese Konstruktionsweise ist der einer typischen LEC-Anlage nachempfunden, die auch die Prozessierung im offenen System gestattet. Ziel dieser Ausführung war die Möglichkeit die Gasphasenzusammensetzung bezüglich CO-Konzentration variieren und messen zu können.

Die für die Einkristallzüchtung notwendigen thermischen Bedingungen wurden mit Hilfe von axialen thermischen Profilmessungen, wie z.B. bei STENZENBERGER [Ste00] beschrieben, Züchtungsexperimente und numerischer Simulationen mit dem Code CRYSVUN [CRY] ermittelt.

3.2.2 Experimentelle Standardbedingungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kristallzüchtungsexperimente sind die Standardbedingungen in der Tabelle 3.1 aufgeführt. Ein typischer Verlauf der während

der Experimente gemessenen Summenleistung der Heizer und des Inertgasdruckes in der Anlage ist in der Abbildung 3.2 dargestellt.

Kristalldurchmesser	100 mm	150 mm
Tiegelmaterial	pBN	pBN
Masse Boroxid [g]	350	910
Wassergehalt Boroxid [ppm]	500	500
Masse GaAs [g]	5000	14000
Inertgas	N ₂ oder Ar	N ₂ oder Ar
Inertgasdruck [bar]	3	3
CO-Konzentration im Gas [ppmV]	0 bis 70000	0 bis 70000

Tabelle 3.1: Experimentelle Standardbedingungen

Deutlich lassen sich dort die einzelnen Prozeßabschnitte Boroxidschmelzen, GaAs-Schmelzen, Homogenisieren, Gradient Freeze Prozeß und Abkühlen unterscheiden. Das Boroxidschmelzen wurde unter Vakuum durchgeführt.

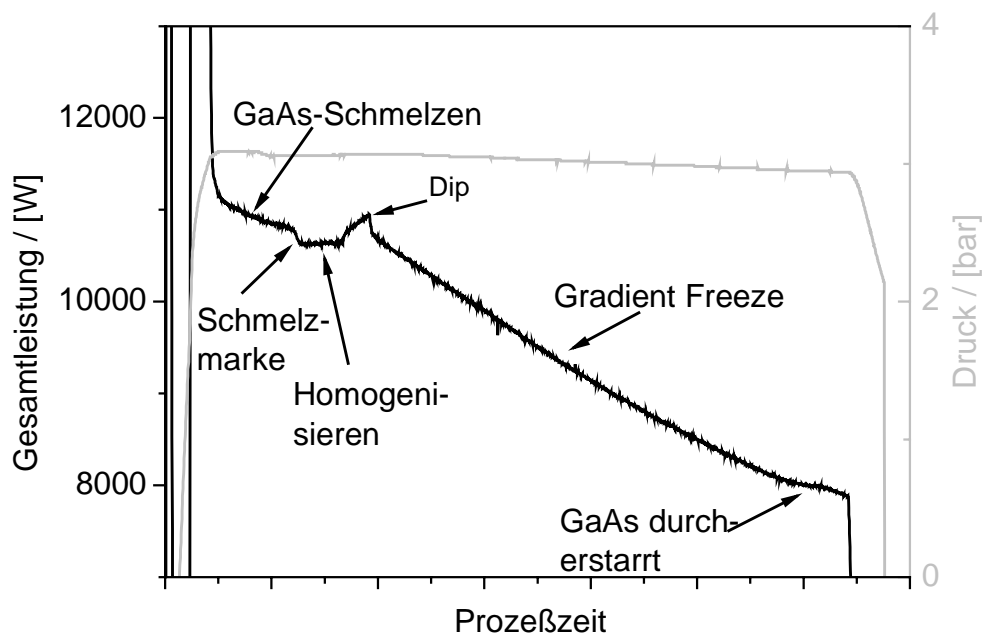


Abbildung 3.2: Leistungs- und Druckverlauf während eines typischen VGF-Prozesses

Diese Maßnahme diente der Entfernung von Restgasen, insbesondere von mit der Außenluft eingedrunenem Wasser. Damit wurden bezüglich der einzustellenden CO-Konzentration reproduzierbare Bedingungen geschaffen und das zu Beginn der Experimente vorhandene Sauerstoffpotential durch den Wassergehalt des eingesetzten Boroxides bestimmt. Eine Entwässerung des Boroxides war zu diesem Zeitpunkt der

Experimente nicht angestrebt. Der Druckaufbau wurde während der Aufheizphase auf die Temperatur der Schmelzphase realisiert. Nach dem vollständigen Aufschmelzen des GaAs, das durch das Auftreten der Schmelzmarke eindeutig zu identifizieren ist, schloß sich die Homogenisierungsphase der Schmelze an. Während dieser Phase sollen die Makrosegregation des Einsatzmaterials eliminiert und die Einstellung des Temperaturfeldes für die anschließende Erstarrung realisiert werden. Danach erfolgt die Kristallisation der Schmelze mit abschließender Abkühlung der Züchtungsanordnung auf Raumtemperatur. Die gezüchteten Kristalle wurden aus den pBN-Tiegeln entnommen und noch anhaftende pBN-Schalen in Wasser abgelöst. Im Anschluß wurden die gezüchteten Kristalle einer M-Temperung im Bereich von ca. 800°C und einer Haltezeit von ca. 10 h in einer geschlossenen Quarzglasampulle unter Arsenatmosphäre unterzogen. Diese Temperung diente der Homogenisierung der elektrischen Eigenschaften und ihrer thermischen Stabilisierung. Anschließend wurden die Kristalle in die notwendigen Proben zerlegt.

3.2.3 Aufbau und Funktionsweise der Gasreglung

Die für den experimentellen Aufbau realisierte Gasreglung, entsprechend der Abbildung 3.3, gestattet die Einstellung eines vorgegebenen zeitlichen Druckverlaufes während der Züchtung in der Anlage durch die Aneinanderreihung linearer Rampen und Haltesegmente. Innerhalb dieser Segmente kann auch eine vorgegebene CO-Konzentration zwischen 0 und 70000 ppmV eingestellt werden. Die obere Begrenzung der CO-Konzentration ergibt sich aus der zur Verfügung stehenden CO-Konzentration im Leitungsnetz von FCM. Dieses wird durch von Linde bzw. Air Liquide angelieferte Gasflaschen mit einem N₂/CO-Gemisch in der Reinheit Suprapur gespeist. Als Inertgas standen Stickstoff und Argon wahlweise zur Verfügung.

Die beiden auf der Gaseinlaßseite installierten Mass Flow Controller (mfc) gestatten das Befüllen der Anlage mit dem reinen Inertgas-/Dotiergasgemisch oder einer beliebigen Mischung zwischen beiden Gasarten. Die Mass Flow Controller verfügen über einen Regelbereich von 0 bis 5 l/min. Die CO-Konzentration in der Anlage läßt sich in der Anlagensteuerung durch Vorgeben eines vorbestimmten Volumenstromes des jeweiligen Mass Flow Controllers oder durch Einregeln der Zielkonzentration mittels des Regelkreises unter Nutzung der Gasanalyse einstellen. Die Analyse der CO-Konzentration in der Anlage

wurde durch Entnahme des Arbeitsgases auf der Abgasseite der Anlage realisiert. Aus diesem Abgasvolumenstrom, der so auf den Einlaßvolumenstrom abgestimmt war, das der Gesamtdruck in der Anlage konstant blieb, wurde wiederum ein Teilvolumenstrom durch den Gasanalysator geleitet. Als Gasanalysator kam ein Advanced Optima URAS 14 der Firma ABB [ABB] zum Einsatz.

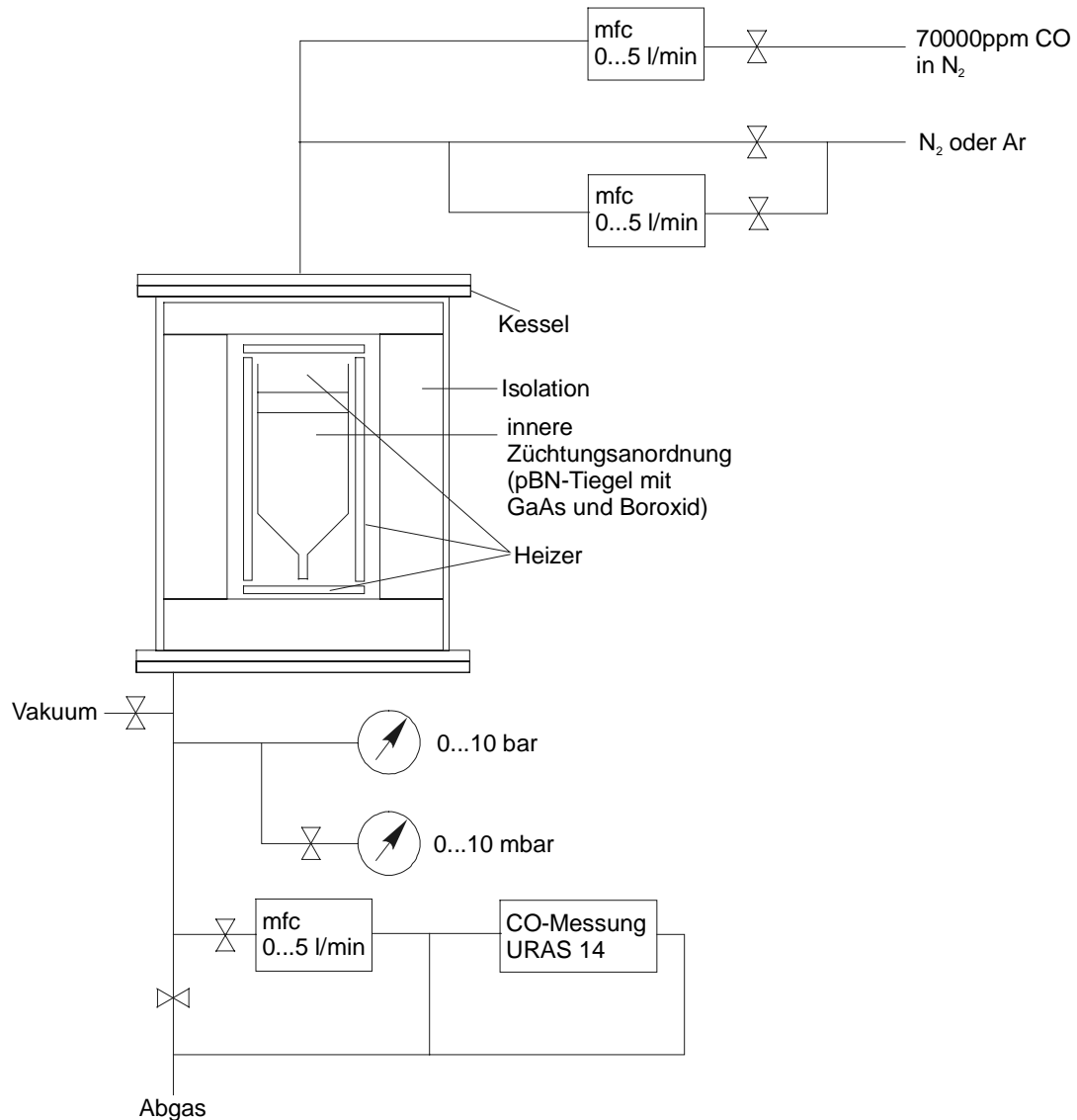


Abbildung 3.3: Experimenteller Züchtungsaufbau

Die Konzentrationsbestimmung des CO im Meßgas erfolgt durch nichtdispersive IR-Absorption im Wellenlängenbereich von 2,5 bis 8 μm . Die CO-Analysatoren wurden regelmäßig einer Kalibrierung unterzogen. Für die Nullpunktkalibrierung wurde Umgebungsluft verwendet. Etwa noch vorhandene CO-Restgasanteile wurden durch

Absorption an HOPCALIT® entfernt. Für die Einstellung des zweiten Kalibrierpunktes bestehen zwei Möglichkeiten. Im Routinebetrieb einmal pro Woche wird automatisch eine Kalibrierküvette mit dem in ihr enthaltenen Kalibriergas in den Strahlengang des Analysators eingeschwenkt und der Abgleich durchgeführt. Bei einer Abweichung größer 20% von dieser automatischen Kalibrierung und unabhängig davon einmal halbjährlich erfolgte eine Kalibrierung mit Kalibriergas.

Um eine Verfälschung der Meßwerte durch noch in der Leitung befindliche Gasreste zu vermeiden, wurde vor der Aufnahme der Meßwerte die Leitung zwischen Anlage und Meßgerät, sowie die Gasführung im Meßgerät selbst, stets fünf Minuten mit Abgas gespült. Im Anschluß wurde fünf Minuten gemessen. Der sich am Ende dieser Zeit einstellende Wert wurde dann als Meßwert akzeptiert und im Falle einer Regelung als Istwert in den Regelkreis eingespeist.

4. Experimente zur Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration

4.1 Sauerstoffkonzentration und Inertgas

Wie im Kapitel 2 ausgeführt, ist die Kontrolle des Sauerstoffpotentials eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Einstellung der Kohlenstoffkonzentration und des spezifischen elektrischen Widerstandes in den GaAs VGF-Kristallen. Zunächst soll deshalb die Frage beantwortet werden: Wie kommt der störende Sauerstoff in das System?

Neben dem Boroxid als permanente Sauerstoffquelle und dem mit ihm eingetragenen Wasser, zu dessen Einfluß auf das Sauerstoffpotential und die sich im (LEC)-Kristall einstellende Kohlenstoffkonzentration umfangreiche Untersuchungen von NISHIO et al. [Nis89], [Nis92a], [Nis93] vorliegen, muß sich mit der Frage der schon mit dem Vorlaufmaterial eingetragenen Konzentrationen der beiden interessanten Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff auseinandergesetzt werden. Laut den bei KORB et al. [Kor99] vorgestellten thermodynamischen Berechnungen zur Hochdrucksynthese von GaAs, wie sie für das in dieser Arbeit verwendete Vorlaufmaterial angewandt wurde, sind die in der HDS gelösten Konzentrationen von Kohlenstoff und Sauerstoff nicht nur vom Druck abhängig, sondern auch vom verwendeten Inertgas. Diese Abhängigkeit wird durch Untersuchungsergebnisse von EMORI et al. [Emo84] bestätigt. Die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen nach KORB et al. [Kor99] sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Für die Berechnungen sind ein CO-Partialdruck für den Ausgangszustand von 0,03 bar in der Atmosphäre, der sich während der Berechnungen entsprechend der Ergebnisse änderte, und ein Wassergehalt von 200 ppmw in dem für die Abdeckschmelze verwendeten Boroxid angenommen wurden. Der bei den Rechnungen berücksichtigte CO-Partialdruck wird in der experimentellen Realität nicht geregelt in das System eingetragen, sondern entsteht durch die Reaktion der Grafitaufbauten mit im System befindlichen Sauerstoffträgern. Das sind z.B. mit dem Boroxid eingetragenes Wasser, verdampftes Boroxid und atmosphärische Feuchtigkeit, die während der Öffnung des Rezipienten eindringt. Das bestätigen auch Untersuchungen zum Thema CO-Entstehung in Hochdruckzüchtungsanlagen, die aber wegen gleicher Konstruktionsmaterialien auch auf die hier verwendete Synthesetechnologie und -anlagen übertragen

werden können, die z.B. von EMORI et al. [Emo85], NOSOVSKY et al. [Nos91], NISHIO [Nis90] und [Nis92] und MÜLLER [Mül94] publiziert wurden. Aus der Abbildung 4.1 wird deutlich, daß bei der Verwendung von Argon als Inertgas bei der Hochdrucksynthese, sowohl die Sauerstoff- als auch die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze unabhängig vom Inertgasdruck sind.

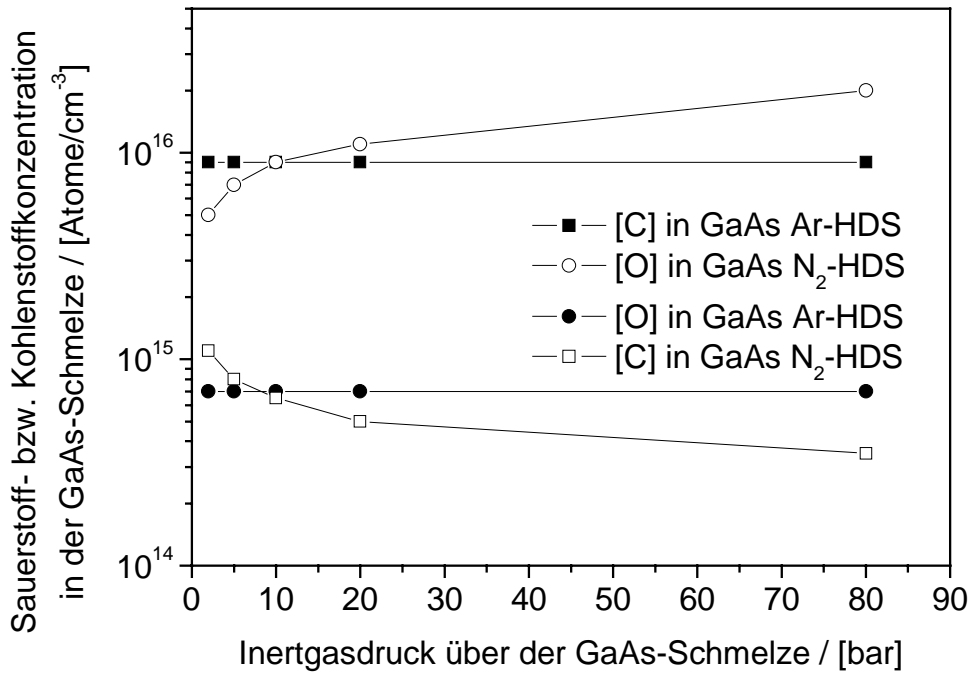
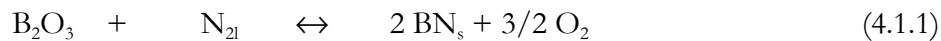


Abbildung 4.1: Auf der Basis des thermodynamischen Gleichgewichts berechnete Kohlenstoff und Sauerstoffkonzentrationen in der GaAs-Schmelze nach KORB et al. [Korb99]

Diese Unabhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration vom Argondruck bestätigen auch Untersuchungen von KADOTA et al. [Kad84], die sich mit der Züchtung von GaAs LEC-Kristallen bei variablen Argondrücken beschäftigen. Nach EMORI et al. [Emo84], NISHIO UND FUJITA [Nis92a] und KORB et al. [Kor99] hängen die Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen der GaAs-Schmelze bei der Verwendung von Argon als Inertgas schwach vom Wassergehalt des Boroxides ab. Steigt der Wassergehalt des Boroxides an, so verringert sich die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze geringfügig und die Sauerstoffkonzentration steigt wenig an. Der Argoninertgasdruck ist demzufolge nicht das Mittel der Wahl in Bezug auf eine aktive Beeinflussung der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration.

Anders verhält es sich bei der Verwendung von Stickstoff als Inertgas. Wie aus der Abbildung 4.1 ersichtlich wird, verringert sich mit zunehmendem Stickstoffdruck die

Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze deutlich, bei gleichzeitig steigender Sauerstoffkonzentration. Das Ansteigen der Sauerstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze bei steigendem Stickstoffdruck erklärt sich aus der Reaktion des Stickstoffs mit dem Bor der Boroxidschmelze zu Bornitrid. Dieses Bornitrid läßt sich nach MÜLLER [Mül94] als Bornitridflitter auf und in der Boroxidschmelze nachweisen. Die dabei ablaufende Reaktion läßt sich nach THOMAS et al. [Tho84] mit der Gleichung 4.1.1 beschreiben.



Merkliche Mengen BN-Flitter bilden sich jedoch nur bei höheren N_2 -Drücken im System. Für den Fall des LEC-Verfahrens sind diese BN-Flitter unerwünscht, da sie bei Erreichen des Trippelpunktes zwischen wachsendem Kristall, GaAs-Schmelze und Boroxid zu Wachstumsstörungen führen können. Zusätzlich behindern sie die Sicht auf den Schmelzmeniskus und dem im Boroxid befindlichen Teil des wachsenden Kristalles. Für den Fall des VGF-Verfahrens stört der BN-Flitter auf bzw. in der Boroxidabdeckschmelze die Kristallisation nicht. Die thermodynamischen Berechnungen und die experimentellen Beobachtungen empfehlen für die Einstellung hoher Kohlenstoffkonzentrationen und niedriger Sauerstoffkonzentrationen also eher die Verwendung von Argon oder anderen Edelgasen als Inertgas bei der Hochdrucksynthese.

Zur Überprüfung dieser Hinweise wurden einige Züchtungen mit GaAs-Reguli durchgeführt, bei denen Argon bzw. Stickstoff als Inertgas für die Synthese verwendet wurde. Die experimentellen Bedingungen für diese Kristallzüchtungen unterschieden sich dabei nicht voneinander. In Abbildung 4.2 sind die Kohlenstoffkonzentrationen der kopfnahen, gleichpositionierten Wafer für die bei diesen Experimenten gezüchteten Kristalle aufgetragen. Deutlich ist dabei der Unterschied zwischen den beiden zur Verwendung gekommenen Vorlaufqualitäten festzustellen. Es wird jedoch auch ersichtlich, daß unabhängig vom bei der Synthese verwendeten Gas auch innerhalb der jeweiligen Qualität große Schwankungen auftreten. Die Sauerstoff- und die Kohlenstoffkonzentration hängen demzufolge nicht nur vom verwendeten Synthesegas ab. Die Wahl des Synthesegases definiert nicht das Sauerstoffpotential, sondern führt zu undefiniertem, aber hohem Sauerstoffpotential, bei der Verwendung von Stickstoff und zu niedrigerem,

aber auch undefiniertem Sauerstoffpotential bei der Verwendung eines tatsächlich inerten Gases wie Argon.

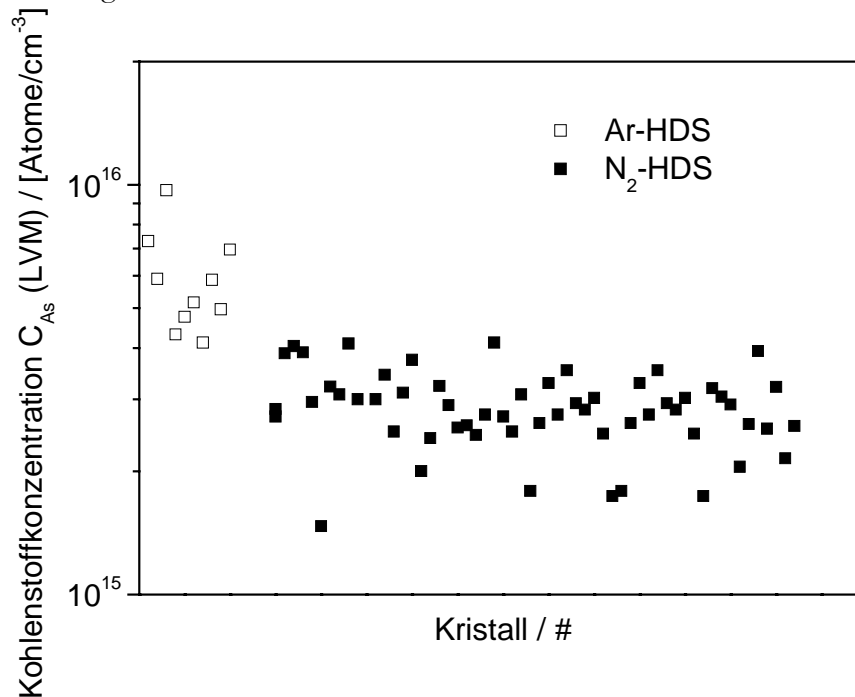


Abbildung 4.2: Kohlenstoffkonzentration von kopfnahen Wafern aus VGF GaAs-Kristallen, die aus Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden, für die Argon bzw. Stickstoff als Synthesegas verwendet wurde

Die Wahl des bei der Synthese eingesetzten Gases ist demzufolge allein nicht hinreichend für die Definition des Sauerstoffpotentials und genügt demzufolge nicht den Bedingungen für ein kontrolliertes Einstellen der Kohlenstoffkonzentration.

Für die erfolgreiche Einkristallzüchtung nach dem VGF-Verfahren ist es notwendig, den angewendeten Inertgasdruck zu minimieren. Diese Notwendigkeit entsteht aus der Forderung, jede Konvektionserscheinung zu unterdrücken, damit die stabile thermische Schichtung und damit das für die Einkristallzüchtung notwendige Temperaturfeld erhalten bleibt. Wegen des bei niedrigen Gasdrücken geringen Einflusses des verwendeten Inertgases auf die Schmelzenchemie, sowie der durch eine große Schwankungsbreite gekennzeichneten und demzufolge nicht eindeutig zu interpretierenden Ergebnisse, wurde auf vergleichende Züchtungsexperimente mit Argon oder Stickstoff als Inertgas während der eigentliche VGF-Kristallzüchtung verzichtet.

4.2 Sauerstoffkonzentration und Vorlaufmaterial

Neben den bereits diskutierten Möglichkeiten, mit dem Boroxid selbst, dem Wasser im Boroxid und der Luftfeuchtigkeit, Sauerstoff in das Synthese- bzw. Züchtungssystem einzutragen, existieren weitere Sauerstoffquellen. Als solche kommen auch die beiden elementaren Ausgangsstoffe Gallium und Arsen in Frage. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß die in einer Reinheit von mindestens 6N5 verwendeten Rohstoffe an Luft stark zur Oxidation neigen. Die relativ kleine Oberfläche des in PP-Flaschen mit ca. 50 mm Durchmesser gelagerten Galliums wird dabei wahrscheinlich nur wenig zum Sauerstoffeintrag beitragen. Insbesondere ist davon auszugehen, daß bei der Präparation der Synthese, bei der das Gallium flüssig zur Arsenschüttung zugegeben wird, die vorhandenen Galliumoxidpartikel zur Oberfläche aufschwimmen. Dort können sie dann vom flüssigen Boroxid gut aufgenommen werden, das für oxidische Verbindungen eine große Löslichkeit aufweist. Ein weitaus größerer Eintrag an Sauerstoff in die Hochdrucksynthese und damit auch in das dann zur Kristallzüchtung verwendete GaAs wird wahrscheinlich über die große Oberfläche des körnig eingesetzten Arsens erfolgen. Die Korngröße des in die Synthese eingesetzten Arsens ist dabei in Bezug auf den bei der Synthese zu erwartenden Arsenverlust optimiert. Detaillierte Untersuchungen zur Optimierung der Stöchiometrie bei der GaAs-Hochdrucksynthese sind beispielsweise von OSAKA et al. [Osa85] und IMMENROTH et al. [Imm94] beschrieben wurden. Unberücksichtigt blieb bei diesen Untersuchungen, die sich auf die Minimierung von Arsen-Abdampfverlusten konzentrierten, der Eintrag von oberflächlich auf dem Arsen gebildeten Arsenoxiden. Die im System zur Verfügung stehende Arsenoberfläche hängt quadratisch von der eingesetzten Arsenkorngröße bzw. dem Korngrößenspektrum ab. Diese quadratische Abhängigkeit kann näherungsweise auch auf die im System zur Verfügung stehende Stoffmenge an Sauerstoff übertragen werden, soweit dieser nur oberflächlich an die Arsenkörner gebunden ist.

Auch die nach ihrem Herstellungsprozeß sehr saubere Oberfläche des Arsens neigt bei Kontakt mit Luftsauerstoff stark zur Oxidation. Gekoppelt an das verwendete Korngrößenspektrum von 4 bis 8 mm Durchmesser und Chargengewichte bis 14 kg ergibt sich für diese Einwaagemasse z.B. eine Arsenoberfläche von $1,2 \text{ m}^2$. Je nach Bedeckung der Oberfläche mit Arsenoxid können so erhebliche Mengen Sauerstoff in das GaAs

eingetragen werden. Dieser Sauerstoff steht dann als Reaktionspartner für den im System verfügbaren Kohlenstoff zur Verfügung.

Zur Untersuchung dieses Parameters wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Experimente mit unterschiedlich lang gelagerten Arsenchargen durchgeführt. Diese wurden dann mit Hilfe eines Standard-HDS-Prozesses zu GaAs synthetisiert und anschließend wiederum bei Züchtungsprozessen unter Standardbedingungen zur Herstellung von GaAs VGF-Einkristallen eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, hinsichtlich der Kohlenstoffkonzentration und daraus resultierend des spezifischen elektrischen Widerstandes der aus diesen Synthesen gezüchteten Kristalle, sind stichprobenartig in Abbildung 4.3 dargestellt.

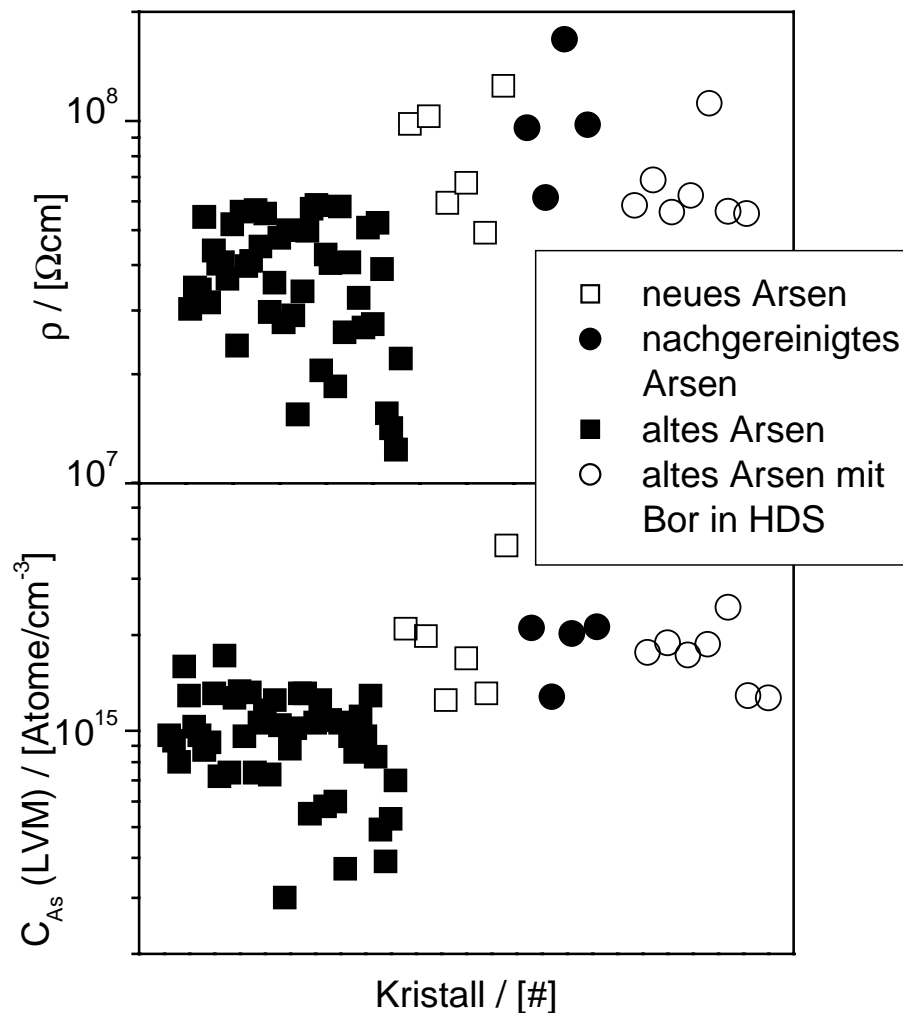


Abbildung 4.3: Unten: Kohlenstoffkonzentration von kopfnahen Wafern aus VGF-GaAs-Kristallen und oben: spezifischer elektrischer Widerstand von ausgewählten GaAs VGF-Kristallen, die aus Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden, für deren Präparation unterschiedlich lang gelagerte Arsenchargen verwendet wurden

Dabei ist eine deutliche Verschiebung der Kohlenstoffkonzentration und damit des spezifischen elektrischen Widerstandes hin zu niedrigeren Werten zu konstatieren, wenn länger gelagertes Arsen verwendet wurde. Die sichtbare Differenz zwischen den Widerständen entspricht dabei gut der bekannten Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Kohlenstoffkonzentration. Das heißt, es befinden sich keine zusätzlichen, über die Lagerbedingungen eingeschleusten, Donatoren oder Akzeptoren im System. Die Sauerstoffkonzentrationen für die in der Abbildung 4.3 ausgewerteten Kristalle lagen alle unterhalb der Nachweisgrenze der LVM.

Unter alt soll in diesem Zusammenhang eine Lagerzeit von ca. einem halben Jahr verstanden werden, unter neu von kleiner einem Monat nach Herstellungsdatum des Arsens. Nachgereinigt bedeutet in diesem Zusammenhang ein Abheizen von lang gelagertem Arsen unter Wasserstoffstrom.

Dabei wird das oberflächlich vorhandene Arsenoxid zu metallischem Arsen reduziert. Der Sauerstoff reagiert mit dem Wasserstoff zu Wasser und wird mit dem Gasstrom abtransportiert. Da die eigentliche Lagerung in Kunststoffflaschen unter Stickstoffatmosphäre realisiert wird, werfen solche Nachweise von Oxidwachstum kein positives Licht auf die angenommenen, sauerstofffreien Lagerbedingungen. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde sowohl die maximale Lagerzeit neu festgelegt, als auch die verwendeten Verpackungen einer Überarbeitung unterzogen.

Da die Chargen einer handhabbaren Verpackung und Portionierung unterzogen werden müssen, ist es wohl auch zukünftig nicht möglich, prinzipiell die oberflächliche Oxidation des Arsens zu vermeiden. Der wichtigere Parameter ist demzufolge die festgelegte maximale Lagerzeit. Deutlich wird aus den hier gemachten Untersuchungen, daß die Verwendung von neuen bzw. nachgereinigten Arsenchargen eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration an den kopfnahen Wafern um ca. eine halbe Größenordnung ermöglicht, was in deren Folge zu einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes von auch etwa einer halben Größenordnung führt.

Auch hier wird deutlich, daß das Sauerstoffpotential durch die Wahl der Ausgangsmaterialien nur beschränkt, aber nicht bestimmt werden kann. Für eine industrielle Fertigung ist ein möglichst enges Auswahlfenster zu bevorzugen.

4.3 Bordotierung bei der Hochdrucksynthese

Unabhängig von den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Möglichkeiten zur Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration, kann dies auch mittels einer aktiven Dotierung realisiert werden. Als Dotierstoffe bieten sich vordergründig Elemente an, die schon im Züchtungssystem vorhanden sind, womit eine weitere Verunreinigung vermieden wird. Parallel zur Verunreinigungsaussage muß bei den Überlegungen zur Dotierstoffauswahl berücksichtigt werden, ob in nachfolgenden Prozeßschritten negative Einflüsse zu erwarten sind. Dazu gehört die Berücksichtigung von Diffusionsgeschwindigkeiten, Einfluß auf das Kompensationsverhalten, Veränderung des Gitterparameters, Gitterhärtung, etc.. Da der Kohlenstoff dieser Aufgabe zwar aus thermodynamischer Sicht gerecht werden sollte, die experimentellen Daten aber eine Koexistenz mit dem Sauerstoff für die Gegebenheiten beim VGF-Verfahren für GaAs ausweisen, muß eine andere Alternative gesucht werden. Diese würde sich in Form des Siliziums darstellen, das eine hohe Sauerstoffaffinität aufweist. Es greift jedoch als effektiver Donator in das Kompensationsverhalten ein und würde für niedrigkompensiertes GaAs kein semi-isolierendes Verhalten ermöglichen. Für das Erzielen eines spezifischen elektrischen Widerstandes $> 1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ in leicht siliziumdotiertem GaAs müßten weitere, akzeptorisch wirkende Dotierstoffe in das System eingebracht werden. Bei OSAKA et al. [Osa85] wird z.B. von Silizium dotiertem semi-isolierendem Material berichtet, das mit Chrom als Akzeptor kodotiert wurde. Diese Mehrfachdotierungen führen zu einem hohen Kompensationsgrad, der wiederum niedrige Ladungsträgerbeweglichkeiten bedingt. Diese niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten stehen im Gegensatz zu den gewünschten Hochfrequenzeigenschaften der auf den semi-isolierenden Substraten hergestellten Bauelemente.

Eine hohe Sauerstoffaffinität weist auch das Bor auf, das ja bereits in Form des Boroxides im Reaktionssystem anwesend ist. Zusätzlich positiv wirkt sein, zumindest bei hinreichend geringen Konzentrationen, iso-elektrischer Einbau auf Ga-Platz B_{Ga} . Bei EMORI et al. [Emo84] wird jedoch auf den möglicherweise konzentrationsabhängigen Einbau des Bors auf Arsenplatz hingewiesen, wo es dann als Doppelakzeptor wirken sollte. Die Untersuchung dieser Hypothese ist nicht Gegenstand der hier durchgeführten Untersuchungen. Um maßgeblichen Einflüssen aus dem Weg zu gehen, soll die eingesetzte

Borkonzentration auf das notwendige Minimum beschränkt werden. Diese Notwendigkeit ergibt sich auch aus einem weiteren Grund. Bei der Herstellung der n-Dotierung des Kanals von MESFET's durch Implantation von Silizium stört das Bor ebenfalls. Bei dieser Technologie verringert das Bor die Implantationseffizienz. Schlußendlich leidet darunter die Tiefenschärfe des p-n-Überganges, was die Effizienz der Bauelemente verringert. Aus diesem Grund haben alle maßgeblichen Hersteller, die die Ionenimplantation nutzen, die Borkonzentration in ihren Spezifikationen für die GaAs-Substrate begrenzt. Das VGF-Material soll zwar vornehmlich als Epitaxiesubstrat dienen, um eine universelle Einsetzbarkeit zu gewährleisten, soll auch aus diesem Grund die Borkonzentration auf das sinnvolle Minimum begrenzt werden. Die Abbildung 4.4 zeigt die Kohlenstoffkonzentration von ausgewählten VGF GaAs-Kristallen, die aus ohne bzw. mit Bordotierung hergestellten Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Kohlenstoffkonzentrationen der beiden Gruppen läßt sich nicht feststellen.

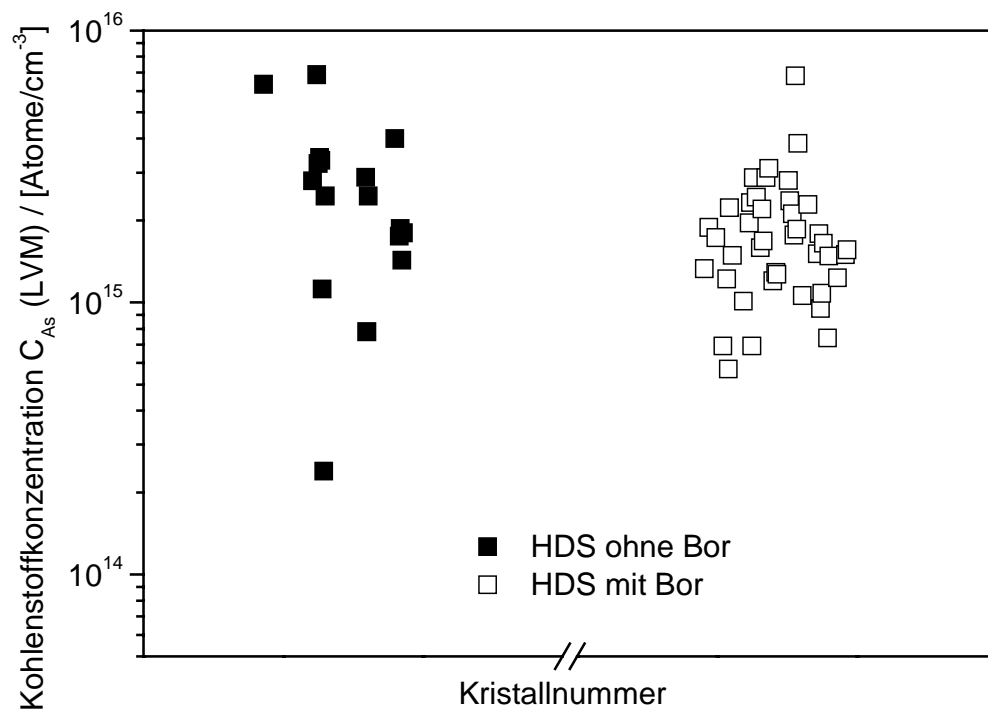


Abbildung 4.4: Mittlere Kohlenstoffkonzentration von kopfnahen Wafern von VGF GaAs-Kristallen, die aus ohne und mit Bordotierung hergestellten Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden

Tendenziell weist die Gruppe ohne Bordotierung in der HDS eine größere Streuung auf. Der Abbildung 4.4 ist deutlich zu entnehmen, daß die Bordotierung der HDS keinen

Einfluß auf die Kohlenstoffkonzentration der daraus hergestellten Kristalle aufweist. Dieser ist auch aus den thermodynamischen Betrachtungen nicht zu erwarten.

Einfluß sollte erwartungsgemäß auf die Sauerstoffkonzentration der Schmelze und damit des Kristalles genommen werden. Ein mittelbarer Einfluß läßt sich aus den ermittelten spezifischen Widerständen ableiten. Diese sollten bei hinreichend niedriger Konzentration der Störstelle $oc-O_{As}$ sicher im semi-isolierenden Bereich liegen. Die spezifischen elektrischen Widerstände der Kristallenden, die tendenziell, wegen ihrer der Segregation geschuldeten geringeren Kohlenstoffkonzentration C_{As} , für die Verschiebung des Fermi-niveaus anfälliger sind, wurden dafür in Abbildung 4.5 aufgetragen.

Deutlich ist an dieser Darstellung der Unterschied zwischen den beiden Gruppen sichtbar. Während die Gruppe von Kristallen, die aus bordotierten Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden, ohne Ausnahme alle semi-isolierendes Verhalten aufweisen, zeigen einige Kristalle aus der Gruppe ohne Bordotierung in der HDS spezifische elektrische Widerstände im mittellohmigen Bereich. Dieser Bereich war in den Ausführungen zum Kompensationsverhalten bei hinreichend geringem Restverunreinigungsniveau der Determinierung des Fermi-niveaus durch die Störstelle $oc-O_{As}$ zugeordnet worden.

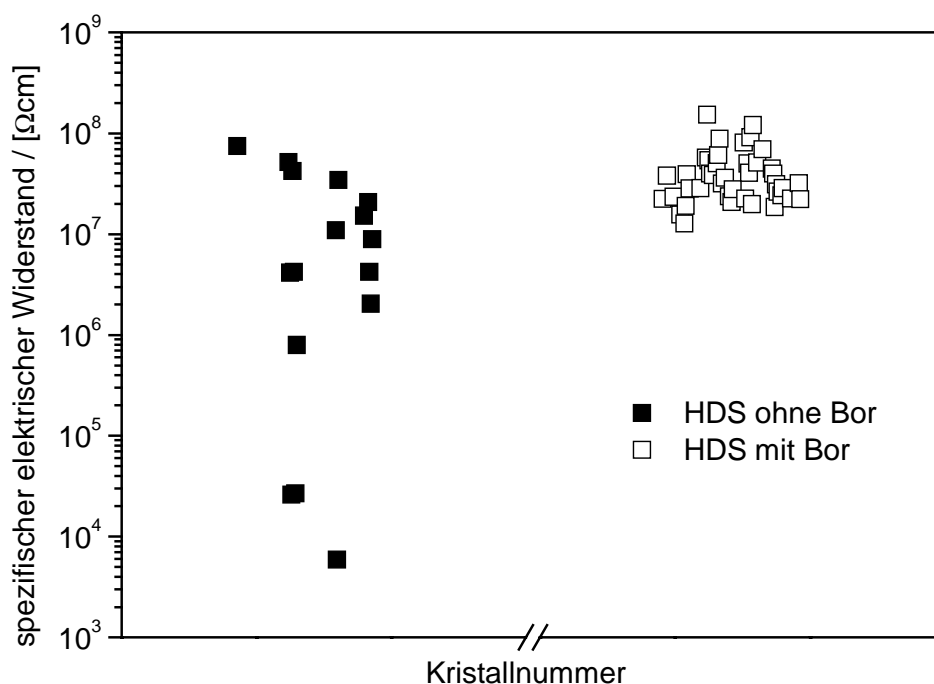


Abbildung 4.5: Spezifischer elektrischer Widerstand von endnahen Wafern von VGF GaAs-Kristallen, die aus ohne und mit Bordotierung hergestellten Hochdrucksynthesen gezüchtet wurden

Zur Absicherung dieser Ausführungen wurden an drei dieser Widerstandsausfälle LVM-Messungen bei 77K durchgeführt. Die dabei gewonnenen Daten sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt. Die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen in Zusammenhang mit den niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen und den geringen EL2-Konzentrationen belegen die oben gemachten Ausführungen. Wegen der geringen Kohlenstoff- und EL2-Konzentration, die hier exemplarisch am Kristall 95226 gemessen wurde, findet der Transfer des Fermi-niveaus vom EL2 zum $oc-O_{As}$ nicht erst bei Sauerstoffkonzentrationen größer 2×10^{16} , sondern schon eher statt. Technologisch beruhigend ist, daß für die Erklärung der geringen spezifischen elektrischen Widerstände keine weiteren extrinsischen Defekte, die auf Verunreinigungen hinweisen würden, benötigt werden.

	ρ [Ωcm]	EL2 [cm^{-3}]	C_{As} @ 77K [cm^{-3}]	O_{As} [cm^{-3}]	O_i [cm^{-3}]	O_{ges} [cm^{-3}]
95226	$1,39 \times 10^4$	$9,95 \times 10^{15}$	$5,5 \times 10^{14}$	$1,62 \times 10^{16}$	$1,65 \times 10^{15}$	$1,79 \times 10^{16}$
95229	$1,1 \times 10^4$		$1,6 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{16}$	$8,9 \times 10^{14}$	$1,39 \times 10^{16}$
95259	$6,82 \times 10^3$		$1,7 \times 10^{14}$	$1,35 \times 10^{16}$	$1,02 \times 10^{15}$	$1,45 \times 10^{16}$

Tabelle 4.1: Spezifischer elektrischer Widerstand, EL2-Konzentration, Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen, der auffälligen Kristalle aus der Gruppe, die ohne Borzusatz zur Synthese hergestellt wurden

Die Dotierung der Synthesereguli mit Bor stellt also ein erfolgreiches Werkzeug zur Reduzierung der Sauerstoffkonzentration im GaAs und damit der Einstellung semi-isolierenden Verhaltens aus den daraus hergestellten VGF-Kristallen dar. Die Dotierung mit Bor führt nicht zu einem regelnden Eingriff, legt aber das Sauerstoffpotential auf einem niedrigen Niveau fest.

4.4 Bordotierung bei der Einkristallzüchtung

Der gleiche Ansatz einer Borzugabe zur GaAs-Schmelze wie oben diskutiert zur Synthese, kann auch bei der Kristallzüchtung erfolgen. Im folgenden Abschnitt soll diese Variante untersucht werden.

Dabei soll insbesondere das Augenmerk auf die Reproduzierbarkeit gelegt werden. Selbstverständlich gilt es auch bei diesen Untersuchungen, die Borkonzentration auf das für

die hinreichend niedrige Festlegung des Sauerstoffpotentials notwendige Minimum zu beschränken. Für diese Untersuchungen wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Borzuwaagen zur GaAs-Schmelze durchgeführt. Dabei wurde die zugegebene Borkonzentration so variiert, daß die Borkonzentration in den dann gezüchteten Kristallen zwischen der Nachweisgrenze der AES von $<1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ variierte. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Abbildung 4.6 dargestellt. Dort ist der spezifische elektrische Widerstandes der innerhalb der Versuchsreihe gezüchteten VGF-Kristalle als Funktion der Kristalllänge aufgetragen.

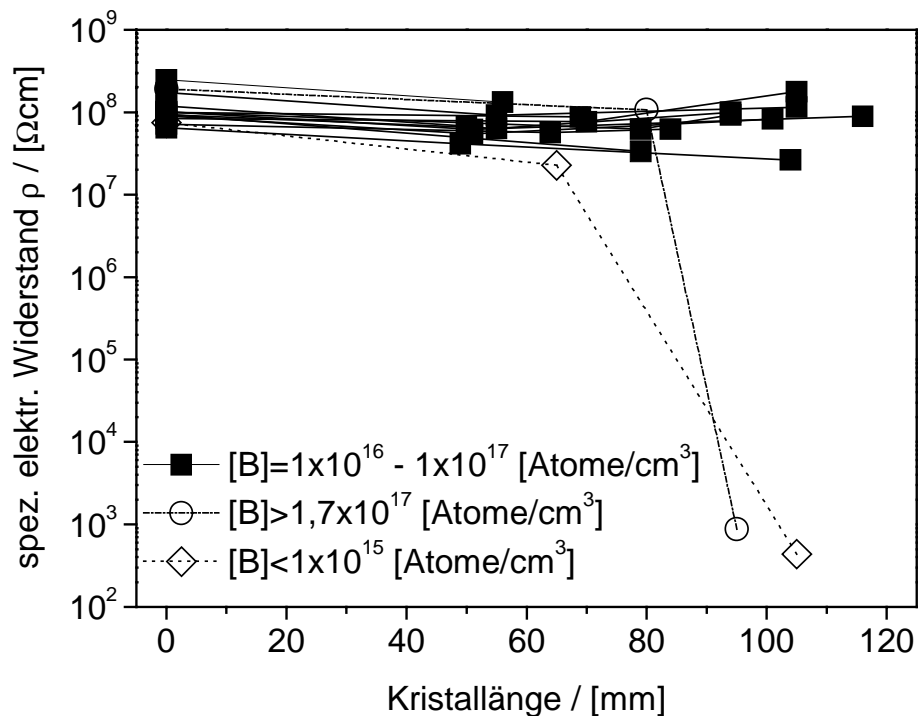


Abbildung 4.6: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kristalllänge für Kristalle, bei denen das Bor zur Kristallzüchtung zugegeben wurde, die Symbolik kennzeichnet die in den Kristallen analysierte Borkonzentration

Im Unterschied zur Abbildung 2.13 und damit dem Ausgangspunkt dieser Arbeit ist für die meisten Kristalle kein Widerstandseinbruch festzustellen. Im Gegenteil, die Widerstandsverläufe und die Kopf- und Endwerte zeigen nahezu die gewünschte Konstanz entlang der Kristalllänge. Die zwei in den niederohmigen Bereich abfallenden Kristalle zeichnen sich, verglichen mit den anderen Kristallen, durch sehr hohe bzw. sehr niedrige Borkonzentrationen aus. Gleichzeitig weist der Kristall mit der hohen Borkonzentration von $4,1 \times 10^{18} \text{ Atomen/cm}^3$ an seinem Ende an gleicher Stelle eine Kohlenstoff-

konzentration von $4,3 \times 10^{15}$ Atome/cm³ auf. Beide Verunreinigungen bilden akzeptorisch wirkende Defekte aus und verursachen den Wechsel des Leitungstypes von n nach p. Die gestiegene Ladungsträgerkonzentration bedingt dann den niederohmigen Zustand des Materials.

Der Kristall mit der geringen Borkonzentration von $< 1 \times 10^{15}$ Atome/cm³ ist gekoppelt an eine geringe Kohlenstoffkonzentration von $2,3 \times 10^{14}$ Atome/cm³. Eine Messung der Sauerstoffkonzentration wurde an dieser Probe nicht durchgeführt. Die Erfahrungen deuten jedoch auf eine Sauerstoffkonzentration in der Höhe der Kohlenstoffkonzentration hin. Dies würde wiederum den mittelohmigen Zustand der Probe erklären. Daraus lassen sich bezüglich der Borzuwaage drei Bereiche ableiten.

1. Das zugegebene Bor reduziert die Sauerstoffkonzentration deutlich unterhalb 1×10^{16} cm⁻³. Im Kristall selbst sind Borkonzentrationen deutlich kleiner 1×10^{18} cm⁻³ nachweisbar. Das erzeugte GaAs weist einen spezifischen Widerstand im semi-isolierenden Bereich auf.
2. Ist die gewählte Borkonzentration zu gering, dann kann nicht das gesamte Sauerstoffinventar der GaAs-Schmelze gebunden werden und der Widerstand fällt am Ende des Kristalles auf Werte $< 1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ ab.
3. Ist die Dotierkonzentration an zugegebenem Bor zu groß, im Bereich größer 1×10^{18} cm⁻³, so ist ein Abfallen des spezifischen elektrischen Widerstandes in den niederohmigen Bereich festzustellen. Zusätzlich zeichnet sich das so erzeugte Material dadurch aus, daß der Leitungstyp von n nach p wechselt. Als Ursache dafür wird vermutet, daß bei hohen Borkonzentrationen dieses nicht nur iso-elektrisch auf dem Ga-Platz eingebaut wird, sondern zu einem kleinen Teil auch auf As-Platz und dort einen akzeptorischen Defekt ausbildet. Bei hinreichend hoher Konzentration dieses akzeptorischen Defektes sind genügend Löcher als Ladungsträger verfügbar, um den niederohmigen Widerstand des GaAs zu verursachen. Vermutet wurde dieser Umstand auch schon von EMORI et al. [Emo84]. Eine Konzentrationsbestimmung von B_{As} mittels LVM war wegen der hohen Ladungsträgerkonzentration in den Proben nicht möglich.

Insbesondere der Umstand des möglichen Wechsel des Leitungstypes rechtfertigt die oben aufgestellte Forderung, die Borkonzentration auf das notwendige Minimum zu reduzieren.

Im Ergebnis dieser Experimente kann jedoch auch gezeigt werden, daß der gewählte Ansatz der Zugabe von Bor zur GaAs-Schmelze die resultierende Sauerstoffkonzentration im VGF-Kristall erfolgreich auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze der LVM-Methode von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ reduziert. Für diese unter Zugabe von Bor gezüchteten Kristalle können weder die Störstellen oc-O_{As} und O_{i} , noch die in der Literatur als sauerstoffkorreliert diskutierten BX-Komplexe [Gär99] mittels LVM nachgewiesen werden.

Das Sauerstoffpotential wird durch die Bordotierung auf ein konstantes und niedriges Niveau eingestellt. Das Ergebnis sind niedrige Sauerstoffkonzentrationen in den gezüchteten Kristallen. So wird ermöglicht, daß unter Beachtung gewisser Minima- und Maximalwerte für die Borkonzentrationen, unabhängig vom gewählten Ausgangsmaterial, semi-isolierendes Verhalten in den Kristallen eingestellt werden kann [Fla00].

4.5 Sauerstoffkonzentration und Gasführung

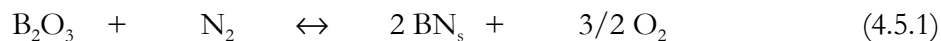
Aus den vorangegangenen Ausführungen stellt sich jedoch immer wieder die Frage: Warum ist in VGF-Material eine Koexistenz von hohen Sauerstoffkonzentrationen und hohen Kohlenstoffkonzentrationen möglich, die so von LEC-Material nicht bekannt ist?

Der Sauerstoffeintrag aus der Synthese kann nur partiell die Ursache darstellen, da in einigen Fällen auch ohne den Zusatz von Bor semi-isolierendes Verhalten über die gesamte Kristalllänge zu erzielen war. Die Sauerstoffquelle Boroxid scheidet auch aus, da sie sowohl für den Fall ohne, als auch mit Borzusatz vorhanden ist und in letzterem Fall die Sauerstoffkonzentration zuverlässig unterhalb der Nachweisgrenze für die LVM-Messungen lag.

Der Lösungsansatz ergab sich bei der vergleichenden Auswertung von LEC- und VGF-Experimenten. Der an den Kesselwänden der LEC-Anlagen zu findende Belag hat stets eine leicht bräunliche Färbung. Der Belag an den VGF-Kesselwänden wies immer ein metallisch glänzendes Aussehen auf und war von deutlich geringerer Stärke. Die bräunliche Färbung des Belages an den LEC-Kesselwänden rührt von seiner Zusammensetzung her, die sich als Mischung aus Gallium, Galliumoxid, Arsen und Arsenoxid darstellt. Das nahezu vollständige Fehlen des Galliumoxides im Niederschlag an den VGF-Kesselwänden deutete auf einen eingeschränkten Stoffaustausch zwischen dem heißen Teil der Anlage, in dem die eigentliche Züchtung stattfindet und den kalten Kesselwänden hin. Unter diesem

Blickwinkel wurden die VGF-Experimente die sowohl semi-isolierendes, als auch mittelohmiges Verhalten aufwiesen, ausgewertet. Dabei stellte sich heraus, daß bei Züchtungen im Anschluss an Messungen des axialen Temperaturprofils, bei denen ein Keramikrohr durch Bohrungen in den Isolationsbauteilen vertikal von oben in den Züchtungsbereich geführt wurde, immer Kristalle mit semi-isolierendem Widerstand gezüchtet werden konnten. Diese Bohrungen zeichneten sich dadurch aus, daß sie in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Ofens offen bzw. geschlossen waren. Der Verschluss dieser Bohrungen ergab sich durch das langsame Zusetzen mit vom Vorlaufmaterial, wegen ungenügender Abdeckung mit Boroxid, abgedampftem Arsen, das an der hinreichend kalten Stelle sublimierte. Dieser Umstand führte dazu, daß der innere, für die Kristallzüchtung benutzte Raum, mit dem Restvolumen des Rezipienten kommunizieren kann, im Falle einer offenen Bohrung bzw. der Gasaustausch und damit der Stoffaustausch unterbunden wird, im Falle einer verschlossenen Bohrung.

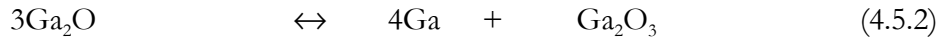
Da sich der Sauerstoff als das Problem in Bezug auf das semi-isolierende Verhalten herausgestellt hat, sollte es sich also um eine Sauerstoff enthaltene Spezies handeln, die per Gasphasentransport durch die Öffnung im Deckel in den kälteren Rezipientenbereich transportiert wird. In erster Linie kommt dafür verdampftes Boroxid in Frage. Dessen Abdampfen kann zum Beispiel an den sich an heißen Teilen bildenden Bornitrid beobachtet werden. Das bildet sich nach folgenden Modellvorstellungen



Da es aber nie vollständig verdampft, demzufolge permanent als Sauerstoffquelle zur Verfügung steht, sollte es so nie möglich sein, hinreichend geringe Sauerstoffkonzentrationen zu erreichen. Da dies experimentell nachweisbar gelingt, liegt eine andere gasförmige Verbindung nahe. Sowohl bei KREMER et al. [Kre90], als auch bei FRANK [Fra96] wird von Galliumoxid berichtet, das via Gasphase mit der Schmelze in Wechselwirkung treten kann.

Bekannt ist, daß bedingt durch Austauschreaktionen zwischen der Galliumarsenidschmelze und dem Boroxid in der Boroxidschmelze stets ein hohes Galliumpotential herrscht. Boroxidanalysen nach LEC-Züchtungen wiesen Gallium in allen drei Wertigkeiten nach. An der Boroxidoberfläche steht das Ga_2O mit der Gasphase in Wechselwirkung. Von der Boroxidoberfläche kann das Ga_2O abdampfen und

disproportioniert nach Gleichung 4.5.2 an der wassergekühlten Kesselwand zu Ga und festem Ga_2O_3 .



Gallium und Galliumoxid wurden in den Belägen an der Kesselwand nach LEC-Züchtungen analytisch nachgewiesen. Ist der Gastransport unterbunden, kann die Ablagerung an der Kesselwand nicht stattfinden und nach dem Erreichen des Ga_2O -Gleichgewichtsdruckes über der Boroxidschmelze erfolgt kein weiterer Abtransport des Sauerstoffes aus der Schmelze. Das führt zu einem hohen Sauerstoffpotential im Züchtungsraum, der einen Kohlenstoffeintrag über die Gasphase verhindert.

Dieser Mechanismus führt auch zu einer permanenten Verschiebung der Schmelzzusammensetzung hin zur Anreicherung mit Arsen. Dies sollte nach HOLMES et al. [Hol82] durch die Kristallisation eines arsenreichen GaAs-Kristalles zu einer weiteren Stabilisierung des semi-isolierenden Verhaltens führen. Dieser Transportvorgang läßt sich auch anhand von chemischen Analysen des Boroxides auf seine Ga-Konzentration belegen. Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Boroxid kann als galliumfrei angesehen werden. In den Tabellen 4.2 und 4.3 sind einige Analysedaten zur Gallium- und Arsenkonzentrationen in Boroxid aufgeführt. Dieses Boroxid befand sich während einer VGF- bzw. LEC-Kristallzüchtung als Abdeckschmelze in einem Züchtungstiegel. Die Positionsangaben beziehen sich auf die Entnahmeposition der Proben aus dem Boroxid. Unten bedeutet in diesem Falle unmittelbar oberhalb des GaAs, Oben heißt unmittelbar unterhalb der zum Gasraum zeigenden Fläche, Mitte heißt zwischen den beiden anderen Positionen.

Position	Summe Ga [ppm]	Standard-abweichung [ppm]	Ga^{1+} [ppm]	Standard-abweichung [ppm]	Summe As [ppm]	Standard-abweichung [ppm]
Oben	915	85	400	40	10	3
Mitte	1780	720	830	410	20	7
Unten	3900	275	3000	330	15	5

Tabelle 4.2: Mittels AES ermittelte Gallium- und Arsen-Summenkonzentration sowie Ga^{1+} -Konzentration in Boroxid mit ihren jeweiligen Standardabweichung nach einer VGF-Kristallzüchtung

Vergleicht man die summarischen Konzentrationen in den Tabellen 4.2 und 4.3 so unterscheiden sich diese teilweise deutlich. Dieser Unterschied könnte den unterschiedlichen Boroxidtemperaturen bei den beiden Verfahren und damit unterschiedlichen Löslichkeiten für Gallium während der Kristallzüchtung zugeordnet werden.

Position	Summe Ga [ppm]	Standard- abweichung [ppm]	Ga ¹⁺ [ppm]	Standard- abweichung [ppm]	Summe As [ppm]	Standard- abweichung [ppm]
Oben	460	64	< 10		20	2,7
Mitte	1500	70	650	120	75	13
Unten	2200	135	1345	80	85	1,5

Tabelle 4.3: Mittels AES ermittelte Gallium- und Arsen-Summenkonzentration sowie Ga¹⁺-Konzentration in Boroxid mit ihren jeweiligen Standardabweichung nach einer LEC-Kristallzüchtung

Einige Züchtungsexperimente die unter ständiger Aufrechterhaltung eines Gasflusses realisiert wurden, wiesen Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der LVM auf und zeichneten sich durch spezifische elektrische Widerstände größer $1 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ aus. Unterstützt wird dieses Untersuchungsergebnis des möglichen bzw. unterbundenen Stoffaustausches, durch den in der Abbildung 4.7 dargestellte Verlauf der Kohlenstoffkonzentration einiger Kristalle als Funktion des erstarrten Anteils, die mit bzw. ohne Stickstoffspülung des Gasraumes über der Züchtungsanordnung durchgeführt wurden.

Für den Fall der Gasspülung wurde eine Kommunikation der heißen und kalten Gasräume erzwungen, für den Fall ohne Spülung fand keine Kommunikation statt. Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils ohne Gasspülung lässt sich zwanglos mit dem effektiven Verteilungskoeffizienten nach SCHEIL [Sch42] erklären. Die beiden anderen eingetragenen Experimente weisen eine deutliche Abweichung zum eingefügten Verlauf nach effektiven Verteilungskoeffizienten auf. Das deutet auf den möglichen Stoffaustausch über die Grenzen des inneren Züchtungsraumes hin. Da die Spülung mit Stickstoff realisiert wurde, ist demzufolge eine Entkohlung der Schmelze zu verzeichnen. Dieser Effekt ist aus der LEC-Kristallzüchtung bekannt. Dort sind die auftretenden Entkohlungeffekte aber deutlich intensiver zu verzeichnen.

Wahrscheinlich ist dies dem rein diffusiven Transport der Spezies durch das Boroxid geschuldet, wie er für das VGF-Verfahren anzunehmen ist.

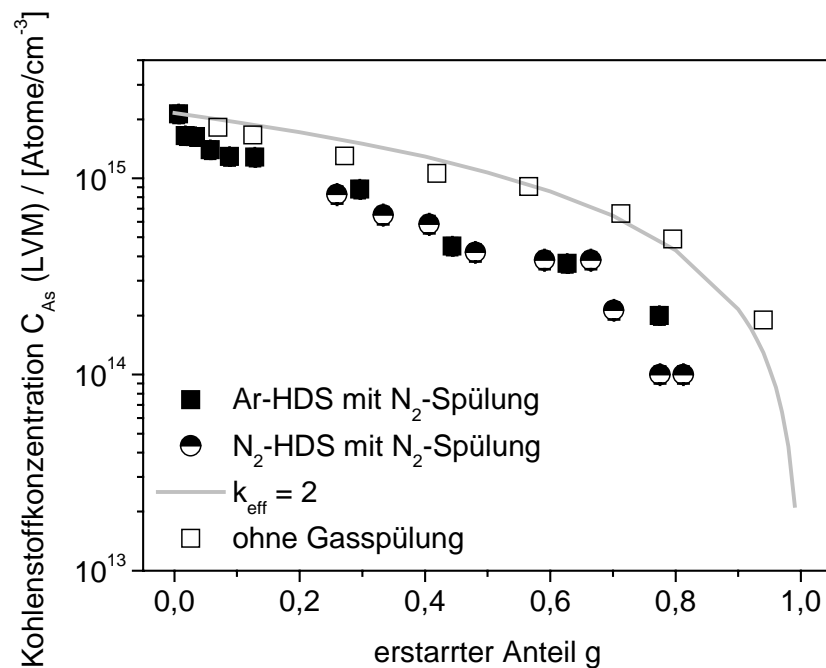


Abbildung 4.7: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für mit und ohne Gasspülung des Volumens über der Züchtungsanordnung durchgeführte VGF GaAs-Züchtungen, die Züchtungen erfolgten ohne Bordotierung

Die Gasspülung führt im Ergebnis der Experimente zu einer Verringerung des Sauerstoffpotentials durch die effektive Sauerstoffsinke kalte Kesselwand.

Im Rahmen dieser Untersuchungen zum Sauerstoffpotential im Gasraum über der Züchtungsanordnung wurden experimentelle Anstrengungen unternommen, mittels einer elektrochemischen Gassonde die Sauerstoffaktivität zu messen. Anregung zu diesen Untersuchungen gaben die Arbeiten von PELZER [Pel00], MÜHE [Müh00], [Müh01] und HEMPEL [Hem01]. Das Meßprinzip der Sonde erforderte ein aus der Sonde ausströmendes Referenzgasgemisch bekannter Zusammensetzung. Dieses führte wegen des geringen Gasvolumens über der Züchtungsanordnung, trotz Minimierung des Gasstromes, immer zu einer maßgeblichen Beeinflussung der Gaszusammensetzung des eigentlichen Meßvolumens. Die gewonnenen Meßdaten zeichneten sich dadurch aus, daß sie die CO-Konzentration des einströmenden Meßgases exakt wiedergaben, für eine Messung der Sauerstoffkonzentration des eigentlichen Meßvolumens aber keine verwertbaren Daten lieferte. Damit konnte für den experimentell verwendeten VGF-Aufbau eine weitere

Untermauerung der experimentellen Ergebnisse durch direkte Messung der Sauerstoffkonzentration leider nicht realisiert werden.

Zusammenfassend aus den durchgeführten Experimenten zur Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration lässt sich eine geringe Sauerstoffkonzentration durch eine aktive Bordotierung, aber auch durch das Aufrechterhalten eines hinreichenden Stofftransportes zwischen dem für die Kristallzüchtung benutzten inneren Ofenvolumen und der kalten Rezipientenwand mittels einer erzwungenen Gaskonvektion erreichen. Letzteres sollte vor allem unter dem Blickwinkel des möglichen Einbaues des Bors als Akzeptor bevorzugt werden. Einen zusätzlichen Einfluß hat die Verwendung eines Edelgases als Syntheseinertgas anstelle des reaktiven Stickstoffs. Damit kann einer Zersetzung des Boroxides und der Generierung einer weiteren Sauerstoffquelle im System vorgebeugt werden. Gleichfalls verringert die Verwendung von oberflächlich nichtoxidiertem Arsen bei der GaAs-Synthese die Sauerstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze.

Alle experimentellen Varianten führten zu einer Verringerung des Sauerstoffpotentials bzw. zu einer Festlegung des Sauerstoffpotentials durch Erzeugung einer Sauerstoffsенke oder die Zugabe eines Reaktionspartners.

5. Experimente zur gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration

5.1 Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration vom Wassergehalt des Boroxides

Nachdem im Kapitel 4 die Möglichkeiten zur Einstellung und Konstanthaltung des Sauerstoffpotentials untersucht wurden sind, das ja nach OATES UND WENZL [Oat98] und nach den eigenen thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen aus Abschnitt 2.4 eine notwendige Voraussetzung zur gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und dem daraus gezüchteten Kristall darstellt, folgen hier die Ergebnisse zur gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration.

Eine für das LEC-Verfahren umfangreich untersuchte Variable zur Beeinflussung der Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze und daraus folgend des GaAs-Kristalles stellt der Wassergehalt des Boroxides dar. Mit dem Wassergehalt des Boroxides wird versucht, mittels Variation des Sauerstoffpotentials, die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und dem daraus gezüchteten Kristall zu beeinflussen. Dies stellt somit das Bindeglied zwischen der reinen Beeinflussung des Sauerstoffpotentials in der Schmelze und einem gezielten Einstellen der Kohlenstoffkonzentration dar. Deshalb ist dieser Abschnitt auch dem Kapitel 5 zugeordnet.

In der Literatur zur Problemstellung, z.B. bei HUNTER et al. [Hun84], EMORI et al. [Emo85], BAUMGARTNER et al. [Bau87], NISHIO UND TERASHIMA [Nis89], NISHIO UND FUJIMOTO [Nis92a] und [Nis93], MÜLLER [Mül94] stellt sich dabei eindeutig heraus, je höher der Wassergehalt des benutzten Boroxides umso geringer die Kohlenstoffkonzentration der dabei gezüchteten GaAs-Kristalle. Parallel dazu verringert sich auch die in die Kristalle eingebaute Borkonzentration. Dies ist insbesondere für die Verwendung als Implantationssubstrat von Interesse, da das Bor die Implantationseffizienz mindert.

Da eine Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration in GaAs für das VGF/VB-Verfahren zu vermuten ist, jedoch bisher keine detaillierten Daten in der Literatur publiziert wurden, sind im Rahmen dieser Arbeit einige Experimente zur Klärung dieses Sachverhaltes durchgeführt wurden. Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Wassergehalt des

Boroxides und Kohlenstoffkonzentration der VGF-Kristalle finden sich bei HANNIG et al. [Han99] für den Fall des VGF-Verfahrens in der geschlossenen Ampulle mit temperierter Arsenquelle. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Deutlich ist der Abbildung 5.1 der für das LEC schon beschriebene Trend zu entnehmen, daß auch beim VGF-Verfahren mit steigendem Wassergehalt des Boroxides die Kohlenstoffkonzentration abnimmt. In der Abbildung sind für alle drei Variationen des Wassergehaltes große Streuungen der ermittelten Kohlenstoffkonzentrationen zu konstatieren. Der dem LEC-Verfahren entsprechende Trend zu geringer werdenden Kohlenstoffkonzentrationen mit steigendem Wassergehalt läßt sich nur bei einer statistisch hinreichenden Anzahl von Kristallen sicher nachweisen.

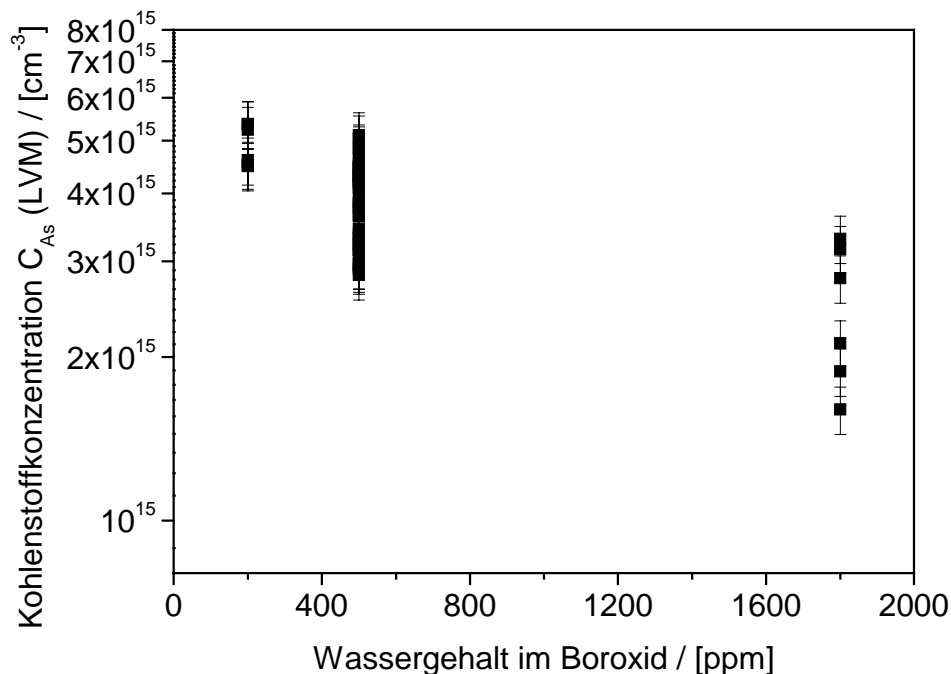


Abbildung 5.1: Kohlenstoffkonzentration in VGF GaAs-Kristallen als Funktion des Wassergehaltes des verwendeten Boroxides

Die Schwankungsbreite der einzelnen Kristalle ist, wie in den vorangegangenen Abschnitten zur Kontrolle der Sauerstoffkonzentration in der HDS ausgeführt, durch das verwendete Vorlaufmaterial begründet. Trägt man zu den eigenen Daten noch in der Literatur bei BAUMGARTNER et al. [Bau87] publizierte Daten für nach dem LEC-Verfahren hergestellte GaAs-Kristalle ein, so gelangt man zur Abbildung 5.2. Bei der Betrachtung von Abbildung 5.2 ist zu konstatieren, daß der Einfluß des Wassergehaltes des Boroxides auf

die C_{As} -Konzentration für das LEC-Verfahren bei gleicher Tendenz wesentlich deutlicher ausfällt, als für das VGF-Verfahren.

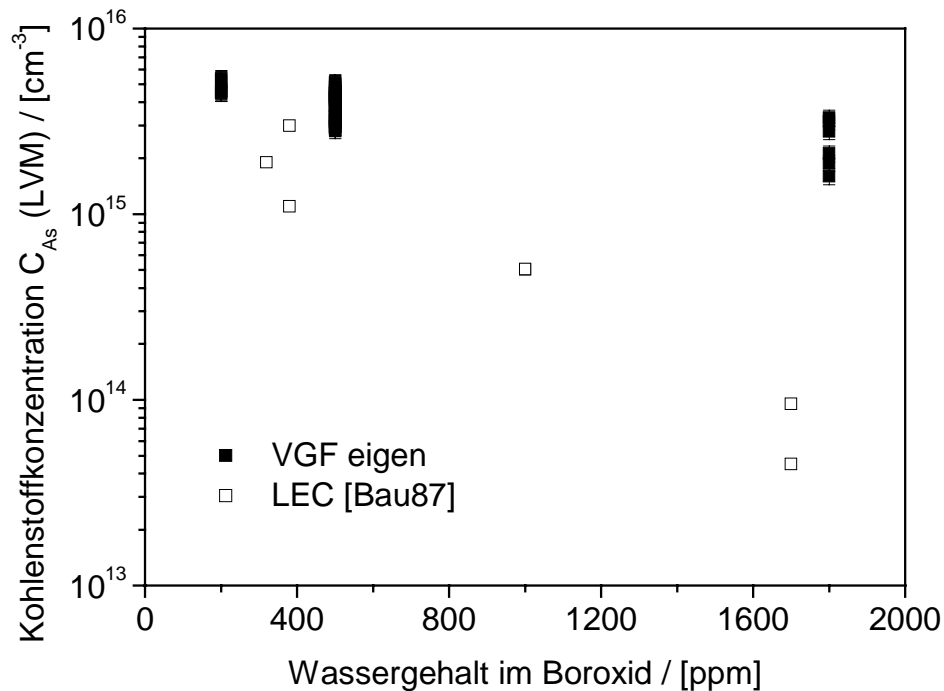


Abbildung 5.2: Kohlenstoffkonzentration in VGF(eigen) und LEC ([Bau87]) GaAs-Kristallen als Funktion des Wassergehaltes des verwendeten Boroxides

Der deutliche Unterschied bezüglich des Einflusses des Wassergehaltes des Boroxides auf die Kohlenstoffkonzentration der Kristalle liegt in den konvektiven Gegebenheiten der beiden Systeme begründet. Beim VGF-Verfahren mit seiner stabilen thermischen Schichtung und den geringen Konvektionsgeschwindigkeiten von ca. bis 6 mm/s nach LAN UND TING [Lan95] in der GaAs-Schmelze und deutlich kleineren Konvektionsgeschwindigkeiten in der Boroxidabdeckschmelze wird eine an der Grenzfläche GaAs-Boroxidschmelze stattfindende Reaktion zwischen Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze und Sauerstoff (Wasser) im Boroxid diffusionsgesteuert sein und damit transportkinetisch gehemmt.

Im Gegensatz dazu wird angeregt durch die Tiegelrotation beim LEC-Verfahren die Konvektion im Boroxid unterstützt und die transportkinetische Begrenzung der Grenzflächenreaktion verringert. Dadurch sind beim LEC-Verfahren deutlich niedrigere Kohlenstoffkonzentrationen in der GaAs-Schmelze bei gleichem Wassergehalt des Boroxides als beim VGF-Verfahren möglich. Das technologisch sinnvoll nutzbare Intervall der Kohlenstoffkonzentration durch Variation des Wassergehaltes des Boroxides beträgt

nur ca. eine halbe Größenordnung und ist stark abhängig von der mit dem eingesetzten Vorlaufmaterial eingebrachten Kohlenstoffkonzentration. Auch wird mit dem Wassergehalt des Boroxides nur das anfängliche Sauerstoffpotential definiert. Im Verlauf der Versuchsdauer tritt eine Trocknung des Boroxides ein, wenn Ga_2O an die Kesselwand transportiert werden kann. Das führt zu einer Variation des Sauerstoffpotentials während der Experimente. Für einen regelnden Eingriff stellt diese Methode keine realisierbare Möglichkeit dar, wenn auch ihr Effekt berücksichtigt werden muß.

5.2 Feststoffdotierung mit Kohlenstoff

Eine technisch einfach zu realisierende Variante der Kohlenstoffdotierung einer GaAs-Schmelze stellt die Feststoffdotierung dar. Dazu sind bei FRANK [Fra95] und MÜLLER [Mül94] einige Daten publiziert. Bei FRANK [Fra95] wird von generell geringen Kohlenstoffkonzentrationen und nahe der Nachweisgrenze liegenden Konzentrationen des stabilen Kohlenstoffisotops ^{13}C berichtet, das für die Feststoffdotierung verwendet wurde, um eine Unterscheidung zum bereits mit dem Vorlaufmaterial eingetragenen Kohlenstoff zu gewährleisten. Die geringen nachweisbaren ^{13}C -Konzentrationen in den Kristallen lagen vermutlich an den dort diskutierten geringen Zuwaagemengen an festem ^{13}C sowie der generellen Schwankungsbreite des verwendeten Vorlaufmaterials, bezüglich der in ihm enthaltenen Sauerstoffkonzentration und damit schwankendem Sauerstoffpotential von Experiment zu Experiment. Trotzdem konnte von FRANK [Fra95] eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration gegenüber dem Vergleichsmaterial um etwa den Faktor zwei nachgewiesen werden. Bei MÜLLER [Mül94] wurde für die durchgeführte LEC-Züchtung aus Gründen der Nachweisbarkeit eine Feststoffdotierung mit dem stabilen Kohlenstoffisotop ^{13}C gewählt. Dies konnte an dem gezüchteten Kristall nur am Ende in nachweisbarer Konzentration analysiert werden. Die Variante das stabile Kohlenstoffisotop ^{13}C zu benutzen, wurde von KOBAYASHI UND OSAKA [Kob85] für die Ermittlung eines effektiven Segregationskoeffizienten für eine LEC-Anordnung und von HANNIG et al. [Han99] zur Unterscheidung zwischen zusätzlich eingebautem und mit dem Vorlaufmaterial eingebrachten Kohlenstoff realisiert. Sowohl FRANK [Fra95] als auch MÜLLER [Mül94] weisen darauf hin, daß es technologisch schwierig ist, diese Variante der Dotierung reproduzierbar zu gestalten.

In der Literatur existieren von ASAHI UND ODA [Asa96] sowie von LIU UND WEI [Liu01] Patente, die eine solche Feststoffdotierung für GaAs im Zusammenwirken mit Sauerstoffträgern bzw. im Zusammenwirken von festem Kohlenstoff gemeinsam mit dem Boroxid im Tiegel beschreiben. Beide dort verwendeten Technologien zeichnen sich durch das Vorhandensein einer geschlossenen Quarzglasampulle aus.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden drei Varianten der Feststoffdotierung gewählt, die einen gesicherten Eintrag des Kohlenstoffes in die Schmelze gewährleisten sollen. Für ein Experiment wurde ein mittels Hochdruck-synthese hergestellter Regulus mit einer Rußschicht versehen. Die anderen experimentellen Randbedingungen entsprachen den Standardexperimenten. Auf die Zugabe von Bor wurde bei diesem Experiment verzichtet. Der Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

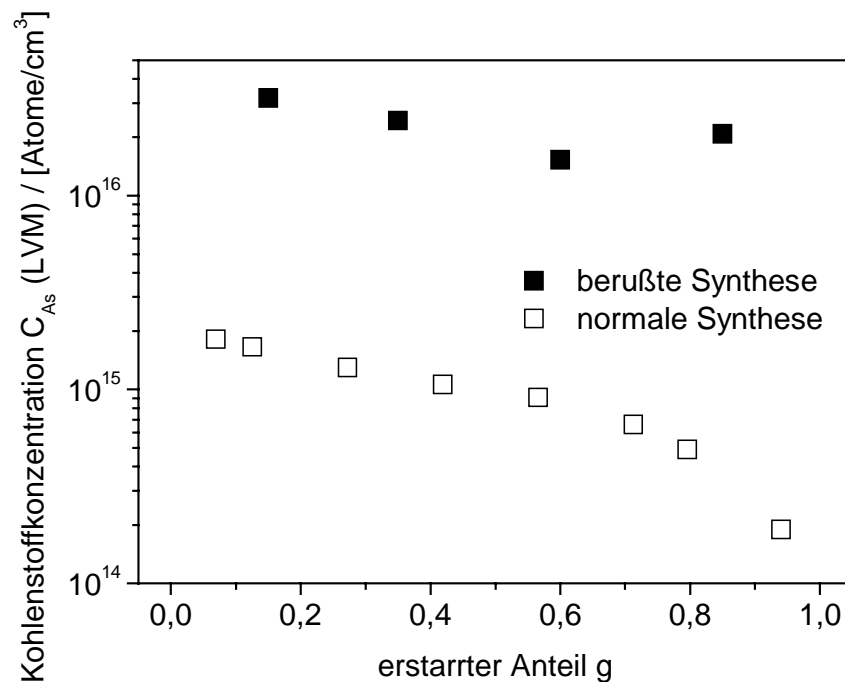


Abbildung 5.3: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils von aus berußten (95168) und nicht vorbehandelten HDS-Reguli (95179) hergestellten VGF GaAs-Kristallen

Als Vergleich wurde die Kohlenstoffkonzentration eines Kristalles mit aufgetragen, der aus einem nicht vorbehandelten HDS-Regulus hergestellt wurde. Deutlich ist die Verschiebung der Kohlenstoffkonzentration hin zu höheren Werten für den Kristall feststellbar, der mit Ruß dotiert wurde. Die erreichte C_{As} -Konzentration liegt nahe der in der Literatur beschriebenen Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff in GaAs nach

PELZER [Pel00]. Damit liegt sie auch deutlich oberhalb der für semi-isolierendes Verhalten angestrebten Kohlenstoffkonzentration. Der von FRANK [Fra95] angezweifelte und von MÜLLER [Mül94] nur in Ansätzen gezeigte Eintrag von festem Kohlenstoff in die GaAs-Schmelze konnte aber sicher nachgewiesen werden. Trotzdem wurde aus zwei technologischen Gründen auf die Fortführung dieses experimentellen Ansatzes mittels Berußen des Vorlaufmaterials im weiteren Verlauf der Arbeiten verzichtet.

Zum einen war die erreichte Kohlenstoffkonzentration des Kristalles deutlich zu hoch für das angestrebte semi-isolierende Verhalten und die Bewertung der technologischen Möglichkeiten die Rußmenge reproduzierbar und quantifizierbar zu gestalten wurden als minimal eingeschätzt.

Zum zweiten war das experimentelle Züchtungsergebnis von polykristallinem Wachstum gekennzeichnet. Die Ursache dieses Wachstums war eine feinkristalline Schicht am äußeren Kristallrand. Diese war durch die Fremdkeimbildung an den Rußpartikeln verursacht.

Die nahe der Sättigungskonzentration liegende Kohlenstoffkonzentration deutet auf ein sehr niedriges Sauerstoffpotential hin. Dies wird wahrscheinlich durch den direkten Kontakt zwischen Kohlenstoff und Boroxid verursacht. Die Höhe des Sauerstoffpotentials und damit die Kohlenstoffkonzentration sind so nicht regelnd bestimmbar.

Größere Chancen hinsichtlich einer technologischen Umsetzbarkeit wurden dem zweiten Ansatz für die Feststoffdotierung mittels Eintauchen eines Grafitstabes in die GaAs-Schmelze während der Züchtung eingeräumt. Diese Variante sollte das durch die Fremdkeime verursachte polykristalline Wachstum unterdrücken und wegen des gewählten Eintauchzeitpunktes während der Züchtung die in Lösung gebrachte Kohlenstoffmenge reduzieren und so eine Kohlenstoffkonzentration ermöglichen, die einen semi-isolierenden Widerstand der gezüchteten Kristalle zulässt. Erwartet wurde auch eine Abweichung des dem Verteilungskoeffizienten folgenden Kohlenstoffverlaufes entlang der Kristallachse durch eine Stabilisierung der Kohlenstoffkonzentration. Dies hätte wegen der Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Kohlenstoffkonzentration einen nicht oder weniger abfallenden Widerstandsverlauf entlang der Kristallachse zur Folge. In der Abbildung 5.4 sind die Kohlenstoffkonzentrationen von drei mittels Eintauchen eines Grafitstabes in die GaAs-Schmelze hergestellten Kristallen dargestellt. Der verwendete Grafitstab hatte einen Durchmesser von 8 mm und war auf einer Länge von ca. 3 cm senkrecht von oben durch die Boroxidschmelze in die GaAs-Schmelze eingetaucht wurden.

Die in diese Experimente gesetzten Hoffnungen bezüglich der Stabilisierung der Kohlenstoffkonzentration bestätigten sich leider nicht. Die drei mit eingetauchtem Grafitstab durchgeführten Experimente entsprechen in ihrem Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils dem Verlauf der ohne Grafitstab auch erreicht wird. Das heißt ein merklicher Kohlenstoffeintrag in die Schmelze hat nicht stattgefunden. Diese Resultate entsprechen inhaltlich den bei MÜLLER [Mül94] und FRANK [Fra95] publizierten Ergebnissen.

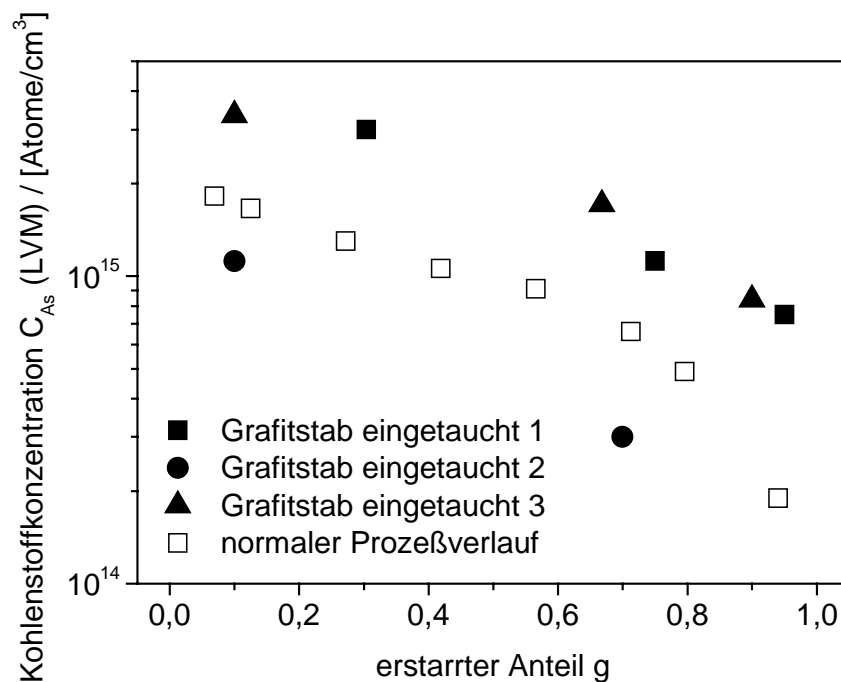


Abbildung 5.4: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für Kristalle bei denen während der Züchtung ein Grafitstab (95224, 95227, 95228) in die Schmelze eingetaucht wurde im Vergleich zu einem Kristall ohne Feststoffdotierung (95179)

Möglicherweise ist der Benetzungswinkel einer GaAs-Schmelze auf Grafit zu gering, um eine merkliche Austauschfläche zu erzeugen. Alternativ und wahrscheinlicher ist, daß die im Boroxid befindliche Grafitfläche nicht hinreichend ist, eine merkliche Variation des Sauerstoffpotentials hervorzurufen. Damit befinden sich die Ergebnisse wieder in Übereinstimmung mit den thermochemischen Rechnungen.

Damit entfällt auch die zweite gewählte Variante der Feststoffdotierung wegen Wirkungslosigkeit.

Die dritte realisierte Variante der Feststoffdotierung stellt die Verwendung eines Glas-Kohlenstofftiegels dar. Dieser besteht aus einem verkokten und anschließend

verglasten Kunstharz. Eine Beschreibung der Herstellbedingungen und der Materialeigenschaften von glasartigem Kohlenstoff ist z.B. dem Internetauftritt der Firma HTW [HTW], R. DÜBGEN UND G. POPP [Düb84], oder R. DÜBGEN [Düb84a] zu entnehmen. Die bei seiner Herstellung zur Verwendung kommenden hohen Temperaturen sollten die eventuell vorhandenen leichtflüchtigen Verunreinigungen aus der Grafitmatrix entfernen, so daß sie dann das Kompensationsverhalten von darin gezüchtetem GaAs nicht mehr störend beeinflussen können. Ein erwarteter positiver Nebeneffekt ist dabei noch die gegenüber dem sonst verwendeten pBN-Tiegel isotrope und höhere Wärmeleitfähigkeit des Glas-Kohlenstoff-Tiegels. Dies sollte während der Züchtung zu einer besseren radialen Einkopplung der Wärme führen und so die Durchbiegung der Phasengrenze insbesondere im tiegelwandnahen Bereich verringern. Was wiederum zu einer Verringerung des sonst gelegentlich gegen Ende der Kristalle zu konstatierenden polykristallinem Wachstums durch Fremdkeimbildung an der Tiegelwand führen sollte. In der Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung und der C_{As} -Messung dieser Züchtung aufgelistet.

	N [cm ⁻³]	ρ [Ω cm]	μ [cm ² /Vs]	[C] [Atome/cm ³]
Kopf	$1,64 \times 10^{14}$	$3,13 \times 10^4$	1	$2,66 \times 10^{16}$
Ende	$1,83 \times 10^{10}$	$2,92 \times 10^6$	117	$1,17 \times 10^{16}$

Tabelle 5.1: Ladungsträgerkonzentration N, spezifischer elektrischer Widerstand ρ , Ladungsträgerbeweglichkeit μ und Kohlenstoffkonzentration [C] des in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff gezüchteten Kristalles 96085

Der Kristall 96085 zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Kohlenstoffkonzentration C_{As} aus. Diese liegt nahe der von PELZER [Pel00] publizierten Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff in GaAs und nahe am Übergangsbereich von n-Leitung zu p-Leitung und damit oberhalb des technologisch interessanten Bereiches. Eine ähnlich hohe Kohlenstoffkonzentration bei der Verwendung von Glas-Kohlenstofftiegeln bei der GaAs-Züchtung, dort für das LEC-Verfahren angewendet, wird von NOSOVSKY et al. [Nos91] berichtet. Für das Sauerstoffpotential gelten die gleichen Ausführungen wie für das Berußen des Vorlaufmaterials. Der Kohlenstoff im direkten Kontakt mit der Boroxidschmelze bedingt ein niedriges Sauerstoffpotential. Infolge dessen können hohe

Kohlenstoffkonzentrationen erreicht werden. Eine Regelung der Kohlenstoffkonzentration ist so nicht möglich.

Der einzige freie Parameter zur Absenkung der Kohlenstoffkonzentration im Boroxid und demzufolge in der GaAs-Schmelze stellt die Verringerung der Temperatur dar. Da hinsichtlich der thermischen Bedingungen, die eine erfolgreiche Kristallzüchtung garantieren sollen und dem Zwang die GaAs-Schmelztemperatur zu überschreiten, keine Variabilität besteht, scheidet die Verwendung von Tiegeln aus glassartigem Kohlenstoff aus technologischen Gründen aus.

Unabhängig von den hohen Kohlenstoffkonzentrationen genügen die bei der van der Pauw-/Hallmessung ermittelten elektrischen Parameter der bekannten Korrelation zwischen spezifischen elektrischem Widerstand und C_{As} -Konzentration für diesen Kristall nicht. Der spezifische elektrische Widerstand ist deutlich zu niedrig für die festgestellte C_{As} -Konzentration. Zur Erklärung dieses niedrigen spezifischen Widerstandes ist ein weiterer Donator notwendig. Dieser zusätzliche Donator ist der Schwefel. OLIVEIRA et al. [Oli98] wiesen bei ihren LEC-Experimenten zur Züchtung von InP aus Glaskohlenstoff-Tiegeln nach, daß der Schwefel im Tiegelmateriale enthalten ist und von dort in die Kristalle transferiert wird. Eine solche ungewollte Dotierung mit Schwefel verbietet die Verwendung von Glaskohlenstoff-Tiegeln für die Züchtung von niedrig kompensiertem, semi-isolierendem GaAs.

Neben den bereits diskutierten Einschränkungen kommt eine weitere experimentelle Schwierigkeit hinzu. Beim Ausbau der Kristalle nach der Züchtung aus der Züchtungsanlage neigt die Boroxidabdeckschmelze dazu, Wasser aus der Umgebungsluft aufzunehmen und als Kristallwasser einzubauen. Dabei vergrößert sich das Volumen des Boroxides. Der aus Schichten bestehende pBN-Tiegel ist in der Lage, die dadurch auftretenden Kräfte aufzunehmen. Die Glas-Kohlenstofftiegel konnten bei beiden durchgeführten Experimenten diesen Kräften nicht widerstehen und zerbarsten. Dieser jeweilige Totalverlust der Tiegel und die oben diskutierten Einschränkungen bezüglich der Verunreinigungen führten zur Verwerfung auch der dritten realisierten Variante zur Feststoffdotierung.

Die drei experimentell durchgeführten Varianten der Feststoffdotierung von GaAs mittels Grafit scheiden entweder wegen Wirkungslosigkeit oder wegen deutlich zu hoher Kohlenstoffkonzentrationen und der nicht vorhandenen Möglichkeiten, dies sinnvoll regelnd zu begrenzen, aus. Auffällig ist, daß nur die Varianten der Feststoffdotierung

Wirkung zeigen, bei denen der Kohlenstoff nicht durch direkten Kontakt in das GaAs eingetragen wird, sondern der Schmelzkontakt durch das Boroxid vermittelt wird. Damit kann davon ausgegangen werden, daß der feste Kohlenstoff mit Kontakt zum Boroxid dort ein sehr niedriges Sauerstoffpotential erzwingt, damit im Boroxid gelöst wird und von dort in die GaAs-Schmelze gelangt. Diese Aussage stützt sich auch auf die beiden Patente für die Feststoffdotierung von GaAs mit Kohlenstoff nach ASAHI UND ODA [Asa96], sowie nach LIU UND WEI [Liu01]. In beiden wird explizit auf die notwendige Wechselwirkung zwischen festem Kohlenstoff und Boroxid für den Kohlenstoffeintrag in die GaAs-Schmelze hingewiesen. Unerwähnt bleibt dabei im Schrifttum, daß das Vorhandensein von Boroxid in den dort verwendeten geschlossenen Systemen in der Quarzglasampulle zu einem konstanten Sauerstoffpotential führt, was dann einen Kohlenstoffeintrag zuläßt. Offen bleibt hingegen, wie die Kohlenstoffkonzentration regelnd begrenzt wird, da die eigenen Experimente in diesem Zusammenhang stets eine nahe der Sättigungskonzentration liegende Kohlenstoffkonzentration ergaben.

Dem widersprechen scheinbar bei PELZER [Pel00] dokumentierte Löslichkeitsuntersuchungen von Kohlenstoff in GaAs. Der dort gewählte experimentelle Aufbau, die GaAs-Schmelze befindet sich in einem Grafitiegel ohne Boroxidschmelze, läßt aber auch eine Gasphasendotierung der GaAs-Schmelze mit CO zu. Das nicht vorhandene Boroxid begrenzt das Sauerstoffpotential auf mit dem GaAs eingebrachten Sauerstoff und Restwasser aus der Ampulle. Dabei kann das in den Ampullen enthaltene Restwasser mit den Grafitbauteilen reagieren und auf diesem Wege eine CO-Bildung erfolgen. Im Anschluß kann dann das in der Gasphase gebildete CO die GaAs-Schmelze aufkohlen. Damit ist auch dort eine direkte Lösung des Kohlenstoffes vom festen Zustand in die GaAs-Schmelze unwahrscheinlich. Somit entsprechen auch die Ergebnisse von PELZER [Pel00] den Ergebnissen der eigenen thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen und den Ausführungen von OATES UND WENZL [Oat98], aus denen der Zusammenhang von Sauerstoffpotential und Kohlenstoffkonzentration hervorgeht.

5.3 Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration von der CO-Konzentration des Dotiergas-/Inertgasgemisches

Nachdem die Sauerstoffkonzentration hinreichend niedrig eingestellt werden kann und die technisch einfache Feststoffdotierung wegen experimenteller Unzulänglichkeiten verworfen werden mußte, ist nun zu klären, welches Ansprechverhalten hat die VGF-Kristallzüchtungsanordnung auf Änderungen der Gasphase. Dies ist insbesondere unter dem Blickwinkel einer gezielten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration in Schmelze und Kristall und demzufolge einer gezielten Widerstandseinstellung wichtig. In der Literatur sind dazu umfangreiche Untersuchungen z.B. von PELZER [Pel00] dokumentiert. Dort ist auch eine anfängliche Verringerung der C_{As} -Konzentrationen im GaAs beschrieben. Die im weiteren vorgestellten Ergebnisse für die C_{As} -Konzentrationen entsprechen dabei Haltezeiten des Systems, die oberhalb dem bei PELZER [Pel00] beschriebenen Minimum liegen. Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen soll das Verhalten des Systems auf Änderungen der CO-Konzentration des Dotiergas-/Inertgasgemisches in der Gasphase untersucht werden. Dabei wird das Sauerstoffpotential während der Versuche entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4 und in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen aus Kapitel 2 konstant gehalten. Dafür wurde eine Bordotierung gewählt, die in den Kristallen eine Borkonzentration von $1 \text{ bis } 5 \times 10^{16} \text{ Atome/cm}^3$ erzeugt. Die Gaskonvektion wurde entsprechend den experimentellen Ergebnissen durch Kontrolle der Bohrungen auf Durchgang vor jedem Versuch gewährleistet. Die experimentellen Ergebnisse für die gewählten Bedingungen sind in der Abbildung 5.5 dargestellt. Für CO-Konzentrationen $> 15000 \text{ ppmV}$ ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der CO-Konzentration im Inertgas und der C_{As} -Konzentration im GaAs-Kristall. Dieser Zusammenhang gilt auch für unterschiedliche Volumenströme. Ein Einfluß des Antransportes bzw. des Mischvorganges oberhalb der Schmelze kann für die gewählte experimentelle Anordnung demzufolge ausgeschlossen werden.

Der lineare Zusammenhang zwischen CO-Konzentration in der Gasphase und Kohlenstoffkonzentration der darunter gezüchteten Kristalle ergibt eine gut nutzbare Regelgröße für die technologische Umsetzung.

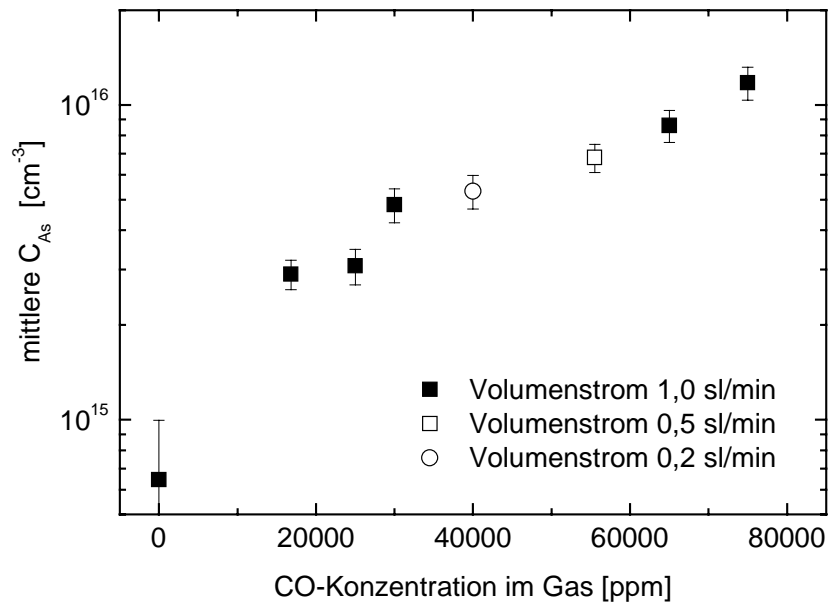


Abbildung 5.5: Mittlere C_{As} -Konzentration von VGF GaAs-Kristallen als Funktion der CO-Konzentration im Dotiergas-/Inertgasgemisch bzw. im Gasraum über der Schmelze

Für die beim VGF-Verfahren notwendige Beschränkung der Gaskonvektion spricht die nicht vorhandene Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration in den Kristallen vom Volumenstrom des Gases. Die transportbeschränkende Größe ist der diffusive Transport des Kohlenstoffes durch das Boroxid. Der lineare Zusammenhang läßt auch den Schluß zu, daß innerhalb der GaAs-Schmelze eine transportkinetische Hemmung auszuschließen ist. Das entspricht der Annahme der vollständig durchmischten Schmelze, wie sie für die Gültigkeit der Scheilschen Gleichung notwendig ist.

Vergleicht man die Abhängigkeit der C_{As} -Konzentration im GaAs von der CO-Konzentration in der Gasphase über der Schmelze zwischen dem LEC- und dem VGF-Verfahren, wie in der Abbildung 5.6 dargestellt, so zeigen sich deutliche Unterschiede. Die nach dem LEC-Verfahren hergestellten Kristalle weisen auch einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen der CO-Konzentration des Inertgases und der C_{As} -Konzentration der GaAs-Kristalle auf. Das LEC-System spricht jedoch wesentlich sensibler auf die Variation der CO-Konzentration an. Der Unterschied zwischen beiden Systemen ist wahrscheinlich durch den rein diffusiven Transport der Kohlenstoffspezies von der Phasengrenze Gas/Boroxidschmelze durch die Boroxidschmelze zur Phasengrenze Boroxidschmelze/GaAs-Schmelze beim VGF-Verfahren begründet. Im Unterschied dazu weist das großtechnisch für gewöhnlich in gegenläufiger Rotation

betriebene LEC-Verfahren wenigstens eine Scherfläche zwischen GaAs-Kristall und der Boroxidschmelze auf, die dort einen beschleunigten, konvektiven Speziestransport von der Gasphase zur GaAs-Schmelze ermöglicht.

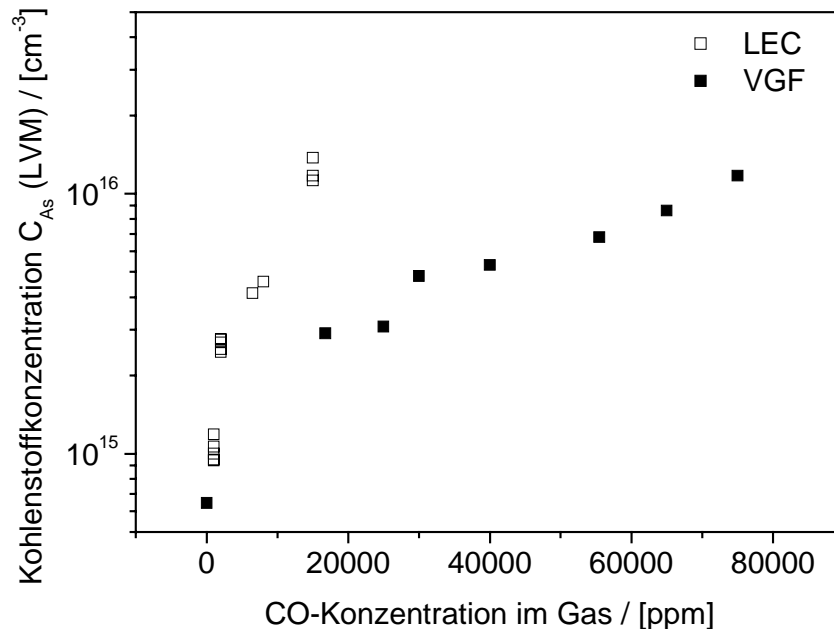


Abbildung 5.6: C_{As} -Konzentration von GaAs LEC- bzw. VGF-Kristallen als Funktion der CO-Konzentration im Dotiergas-/Inertgasgemisch

Das führt für die LEC-Kristalle gegenüber den VGF-Kristallen zu einer Erhöhung der C_{As} -Konzentration bei gleicher CO-Konzentration im Gas um etwa den Faktor fünf.

5.4 Sprung-Antwort-Experimente

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, kann mit einer Änderung der CO-Konzentration im Dotiergas-/Inertgasgemisch im Gasraum der Züchtungsanlage die Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze und damit die C_{As} -Konzentration des wachsenden Kristalles beeinflusst werden. Für die gezielte Beeinflussung des Systems durch solche Konzentrationsänderungen ist das Regelverhalten des Gesamtsystems zu untersuchen. In der Automatisierungstechnik wird für solche problemorientierten Untersuchungen zur Beschreibung des zeitlichen Systemverhaltens die Möglichkeit der Sprung-Antwort-Experimente genutzt. Bei solchen Experimenten wird sprunghaft der Zustand einer Variable geändert und die Reaktion des Systems beobachtet. In der Literatur

sind für den Fall des LEC-Verfahrens drei Literaturstellen bekannt die solche Experimente beschreiben. Dabei handelt es sich um DOERING et al. [Doe90], WARE et al. [War92] und MÜLLER [Mül94]. Für eine VB- oder VGF-Anordnung sind solche Daten bisher nicht publiziert. Für den hier vorliegenden Fall handelt es sich um die sprunghafte Änderung der CO-Konzentration im Gasraum über der Züchtungsanordnung. Aus der Analyse der experimentellen Daten zur zeitlichen Änderung der CO-Konzentration im Gasraum und der Änderung der C_{As} -Konzentration im wachsenden Kristall kann dann eine Übertragungsfunktion ermittelt werden. Die zeitliche Änderung der CO-Konzentration während eines solchen Experimentes ist in der Abbildung 5.7 dargestellt.

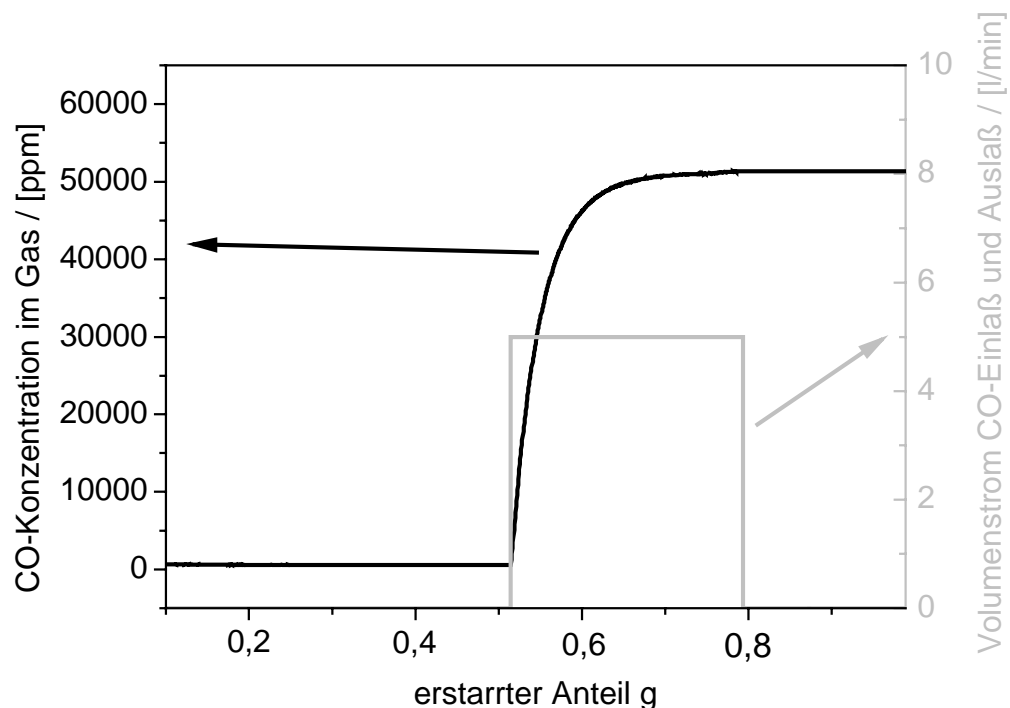


Abbildung 5.7: Verlauf der CO-Konzentration im Gasraum über der Züchtungsanordnung als Funktion des erstarrten Anteils für den Kristall 97754

Für den in Abbildung 5.7 gezeigten Prozeßverlauf ergaben sich die in Abbildung 5.8 dargestellten Verläufe der Kohlenstoffkonzentration bzw. des spezifischen elektrischen Widerstandes jeweils als Funktion des erstarrten Anteils. Deutlich ist in der Abbildung 5.8 die prompte Reaktion der Kohlenstoffkonzentration C_{As} und damit im Zusammenhang des spezifischen elektrischen Widerstandes des wachsenden Kristalles auf die Änderung der CO-Konzentration in der Gasphase über der Züchtungsanordnung zu entnehmen.

Ein ähnliches Experiment bezüglich der Züchtungsbedingungen in der Anlage nur mit einem bezüglich der Kohlenstoffkonzentration bekannten Vorlaufmaterial wurde anhand des Kristalles 98416 durchgeführt.

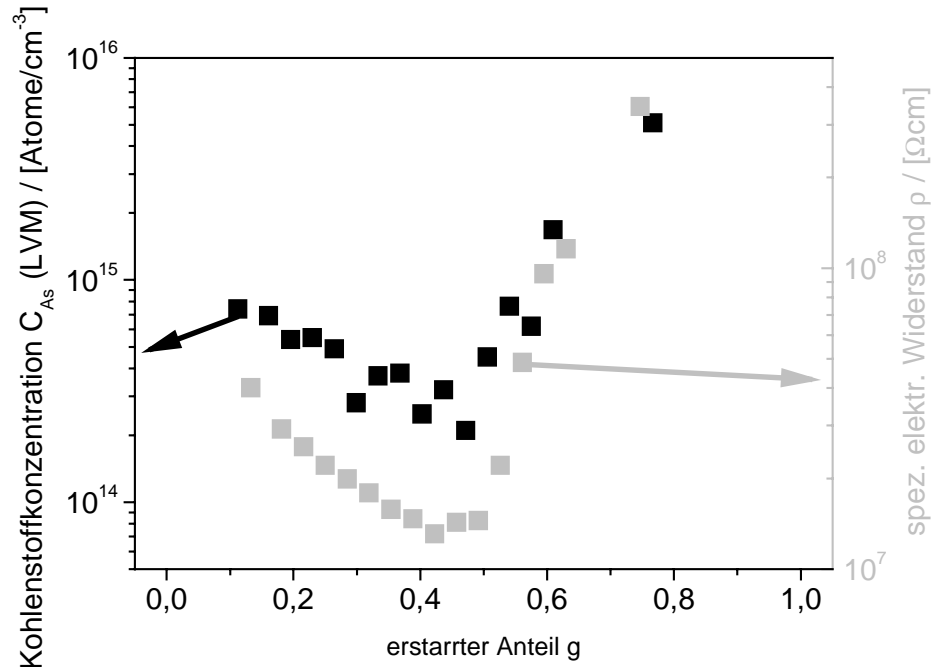


Abbildung 5.8: C_{As} -Konzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für den Kristall 97754 entsprechend dem Prozessverlauf aus Abbildung 4.19

Um den kompletten Verlauf der Kohlenstoffkonzentration zu erfassen, wurde der Sprungzeitpunkt der CO-Konzentrationsänderung zeitlich nach vorn verlegt auf den Zeitpunkt von 0,16 erstarrtem Anteil. Für dieses Experiment sind der CO-Verlauf in der Abbildung 5.9 und der korrespondierende Verlauf der Kohlenstoffkonzentration und des entsprechenden spezifischen elektrischen Widerstandes in der Abbildung 5.10, jeweils als Funktion des erstarrten Anteils und der Züchtungszeit dargestellt. Die Reaktion des Systems ist dabei für beide Experimente erwartungsgemäß sehr ähnlich. Das Experiment, aus dem der Kristall 98416 hervorgeht, zeichnet sich dadurch aus, daß im Verlaufe des Anstieges der C_{As} -Konzentration im Kristall nahezu die Sättigungskonzentration erreicht wird.

Dabei wird während des Experimentes der gesamte Zielbereich des anvisierten semi-isolierenden Widerstandes überstrichen. Höhere C_{As} -Konzentrationen als $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sind wegen des dann in den p-leitend niederohmigen Widerstandsbereich übergehende Leitungsverhalten technisch uninteressant. Wie kritisch diese hohen C_{As} -Konzentrationen

für den spezifischen elektrischen Widerstand werden, wird an den endnahen Proben des Kristalles 98416 sichtbar.

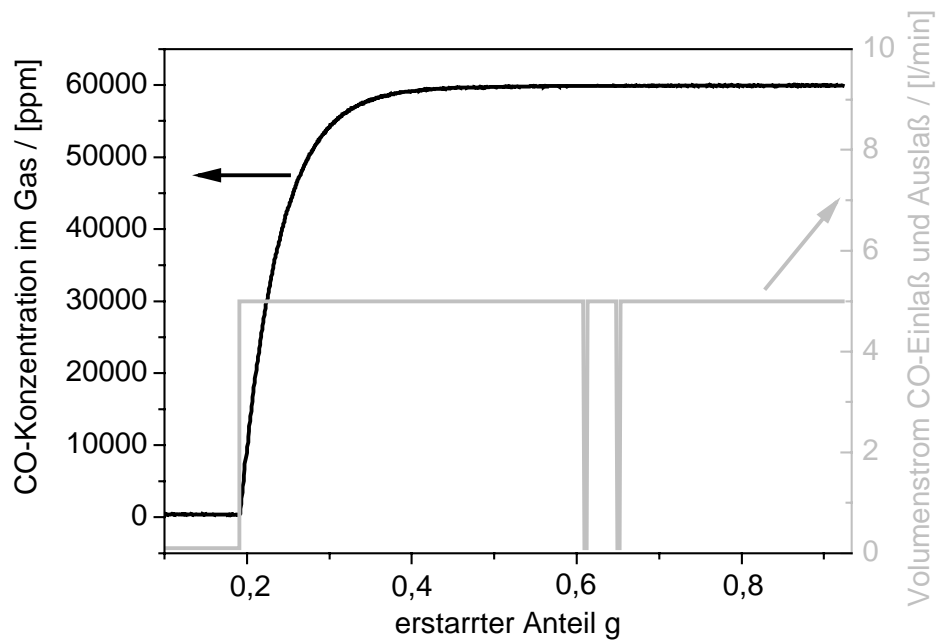


Abbildung 5.9: Verlauf der CO-Konzentration im Gasraum über der Züchtungsanordnung als Funktion des erstarrten Anteils für den Kristall 98416

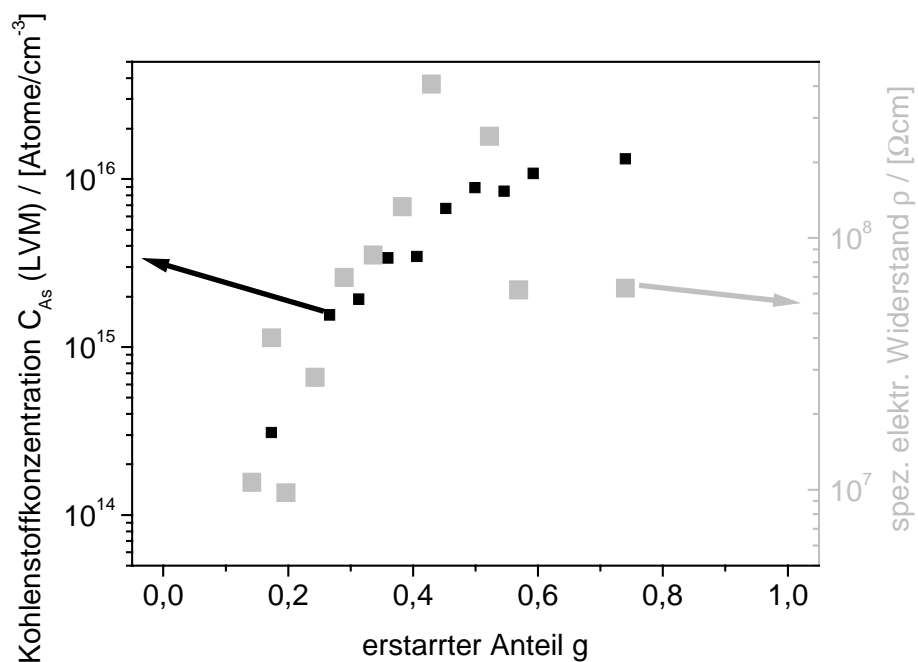


Abbildung 5.10: C_{As} -Konzentration und spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion des erstarrten Anteils für den Kristall 98416 entsprechend dem Prozessverlauf aus Abbildung 5.9

Die van der Pauw-/Hallmessungen weisen dort eine innerhalb weniger kristallisierter Millimeter schnell sehr klein werdende Hallbeweglichkeit aus, die auch an einen geringer werdenden Widerstand geknüpft ist. Dort deutet sich das Umschlagen von n-Leitung zu p-Leitung an. Die nach dem CO-Sprung erreichten C_{As} -Konzentrationen korrespondieren gut mit den experimentellen Ergebnissen aus den Experimenten, bei denen von Anfang an der Gasraum eine definierte und in diesem Falle hohe CO-Konzentration von 65000 ppmV aufwies. Auch dort wurden C_{As} -Konzentrationen von $> 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich mit der LEC-Züchtung. Aus den bei MÜLLER [Mül94] detailliert publizierten Daten war es möglich, einen direkten Vergleich zu erzeugen. Die Daten der Kristalle 25123 (LEC) und 97754 sowie 98416 (beides VGF) sind in der Abbildung 5.11 jeweils als Funktion ihres erstarrten Anteils aufgetragen.

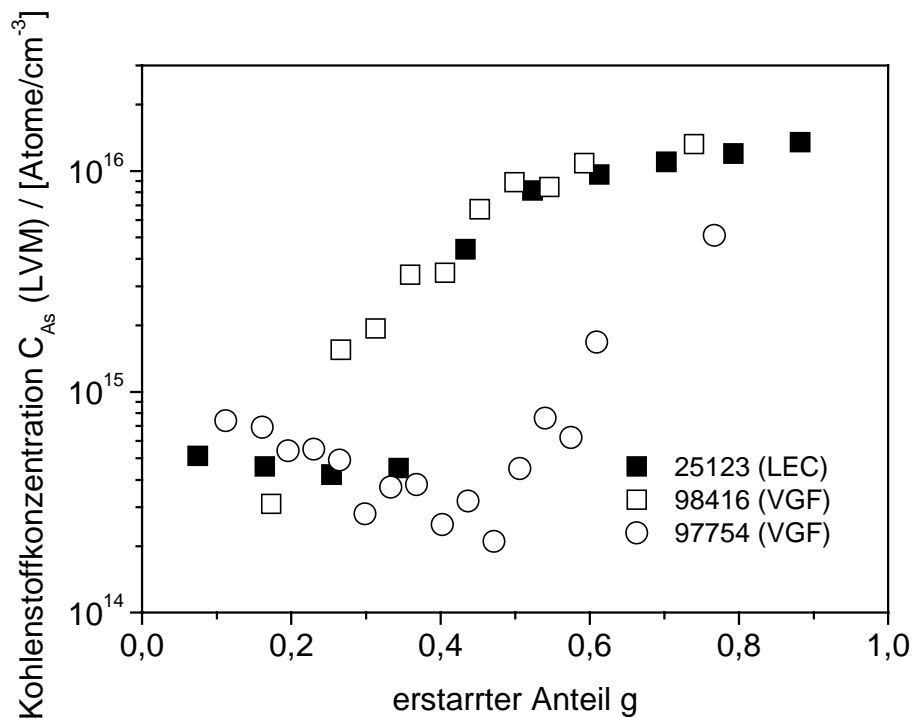


Abbildung 5.11: Kohlenstoffkonzentration C_{As} als Funktion des erstarrten Anteils für einen 76,2 mm LEC Kristall (25123) und zwei 150 mm VGF-Kristalle (97754 und 98416)

Bei oberflächlicher Betrachtung scheint es so, als ob das LEC-System und das VGF-System mit nahezu gleicher Geschwindigkeit auf eine Änderung der CO-Konzentration im Gasraum über der Züchtungsanordnung reagieren. Berücksichtigt man aber, daß die Sprunghöhe beim LEC nur 20000 ppmV betrug im Vergleich zu 65000 ppmV beim VGF

relativiert sich der Zusammenhang schon. Hinzu kommt, daß das VGF-Verfahren durch eine Züchtungsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist, die bei ca. 1/3 der des LECs liegt.

Die für die Diffusion wichtige Flächenbetrachtung ergibt auch kein identisches Bild. Für das hier dargestellte LEC ergibt sich eine freie Fläche von rund 120 cm^2 bei einer 76,2 mm Züchtung aus einem 150 mm Tiegel und für das VGF von 200 cm^2 für eine 150 mm Anordnung. Wegen der Vielzahl der freien Parameter ist ein einfacher Übertrag bzw. ein einfaches upscaling von einem System ins andere und von einem Durchmesser zum nächsten nicht mehr möglich. Das gilt insbesondere wenn Aussagen zum Regelverhalten getroffen werden sollen. Der technologisch wichtige Transfer der einmal gewonnenen Kenntnisse zum jeweils nächsten Schritt erzwingt die Erstellung und die Anwendung von Modellen, die das Systemverhalten beschreiben. Diesem Thema widmet sich das Kapitel 7.

6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Das Ziel der Arbeit bestand darin, die technologisch vorhandenen Möglichkeiten zu untersuchen, die für die gezielte Einstellung eines spezifischen elektrischen Widerstandes bereitstehen. Die Ausführungen zum Kompensationsverhalten von GaAs zeigten dabei die Notwendigkeit auf, daß dafür die Kohlenstoffkonzentration kontrolliert werden muß. Daß dies allein noch nicht hinreichend ist, zeigten die thermodynamischen Vergleichsrechnungen und die experimentellen Ergebnisse zu Beginn der Arbeit. Bei der genauen Untersuchung der experimentellen Ausgangsdaten stellte sich heraus, daß die Sauerstoffkonzentration, wie auch schon in den Ausführungen zum Kompensationsverhalten gezeigt, einen zusätzlich im Kristall zu kontrollierenden Parameter darstellt. Das deckt sich mit den eigenen thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen und den in der Literatur, z.B. von OATES UND WENZL [Oat98] publizierten Daten, die klar ausweisen, daß die Kontrolle des Kohlenstoffpotentials allein, ohne gleichzeitige Kontrolle des Sauerstoffpotentials, nicht für die Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze und im Kristall hinreichend sind. Aus diesem Grund gliederten sich die experimentellen Untersuchungen in zwei Teile.

Im ersten Teil wurden die Möglichkeiten der Einflußnahme auf das Sauerstoffpotential untersucht. Dies beinhaltet sowohl das Sauerstoffpotential im Prozeß der GaAs-Erzeugung, als auch den eigentlichen Kristallzüchtungsprozeß. Für die Beeinflussung des Sauerstoffpotentials stehen als technologisches Werkzeug die Dotierung mit Bor und das Erzwingen des Stoffaustausches zwischen heißem Bereich und kalter Kesselwand zur Verfügung. Bei der Bordotierung wird der Parameter Sauerstoffpotential zwar nicht regelnd beeinflusst, er wird jedoch auf ein hinreichend kleines und konstantes Niveau reduziert. Der Stoffaustausch an die kalte Kesselwand erzeugt den gleichen Effekt. Hier wird der Sauerstoff aus der GaAs-Schmelze als Ga_2O in der Gasphase transportiert und disproportioniert dann an der kalten Kesselwand zu Ga und Ga_2O_3 . Damit wird das Sauerstoffpotential in der GaAs-Schmelze hinreichend niedrig eingestellt. Auch für diesen Fall ist kein regelnder Eingriff auf das Sauerstoffpotential zu verzeichnen, sondern eine hinreichende Begrenzung seiner Größe.

Die auch untersuchten Einflüsse aus den Variationen des Vorlaufmaterials und damit der Beschränkung des Sauerstoffpotentials durch Verringerung der zulässigen Prozeßfenster stellen zwar keinen regelnden Eingriff, für die alltägliche Fertigung aber eine durchaus realisierbare und einfache Alternative dar.

Der zweite Teil der experimentellen Untersuchungen beschäftigte sich mit der Reaktion des Züchtungssystems auf Änderungen des Kohlenstoffpotentials bei konstantem Sauerstoffpotential. Dabei wird die Variation der CO-Konzentration in der Gasphase bei konstantem und niedrigen Sauerstoffpotential als technologisch durchsetzbare Variante herausgearbeitet. Die Begrenzung auf ein konstantes und niedriges Sauerstoffpotential im System ist die technologisch zu bevorzugende Variante, da sie nur eine variable Größe enthält. Dadurch wird zwar nicht das komplette Arbeitsfenster benutzt, die technische und technologische Umsetzung vereinfacht sich so aber wesentlich.

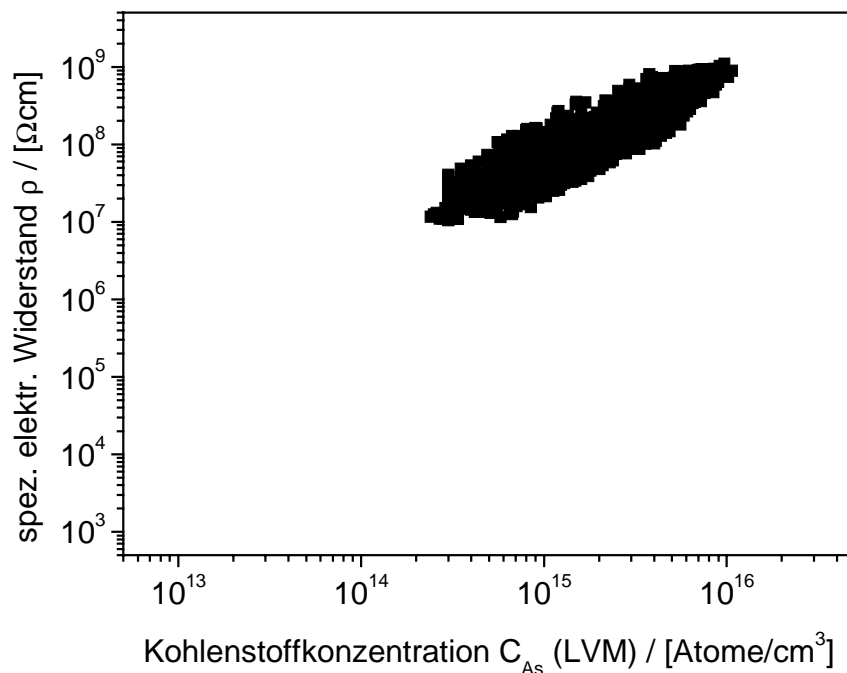


Abbildung 6.1: Spezifischer elektrischer Widerstand als Funktion der Kohlenstoffkonzentration für VGF-Kristalle

Im Ergebnis der experimentell ermittelten Arbeitsfenster für das Sauerstoffpotential und die CO-Konzentration in der Gasphase wurden dann Kristallzüchtungen durchgeführt. Die spezifischen elektrischen Widerstände der gezüchteten Kristalle lagen alle im semi-isolierenden Bereich. In der Abbildung 6.1 ist der Zusammenhang zwischen spezifischen elektrischen Widerstand und Kohlenstoffkonzentration für nach dem VGF-

Verfahren hergestellte Kristalle dargestellt. Im Ergebnis der Arbeit kann festgestellt werden, daß der nutzbare Arbeitsbereich, der bei einer Variation der Kohlenstoffkonzentration um zwei Größenordnungen eine Variation des spezifischen elektrischen Widerstandes auch um zwei Größenordnungen ermöglicht, dem des LEC-Verfahrens ähnlich ist, wie er im Abschnitt 2.2.3 in der Abbildung 2.7 dargestellt ist.

Die geringfügig größere Streubreite des spezifischen elektrischen Widerstandes für die gleiche Kohlenstoffkonzentration bei nach dem VGF-Verfahren hergestellten Kristallen erklärt sich aus der größeren Streuung der EL2-Konzentration beim VGF-Material. Dieser Sachverhalt ist für einige exemplarisch ausgewählte Kristalle in der Abbildung 6.2 dargestellt.

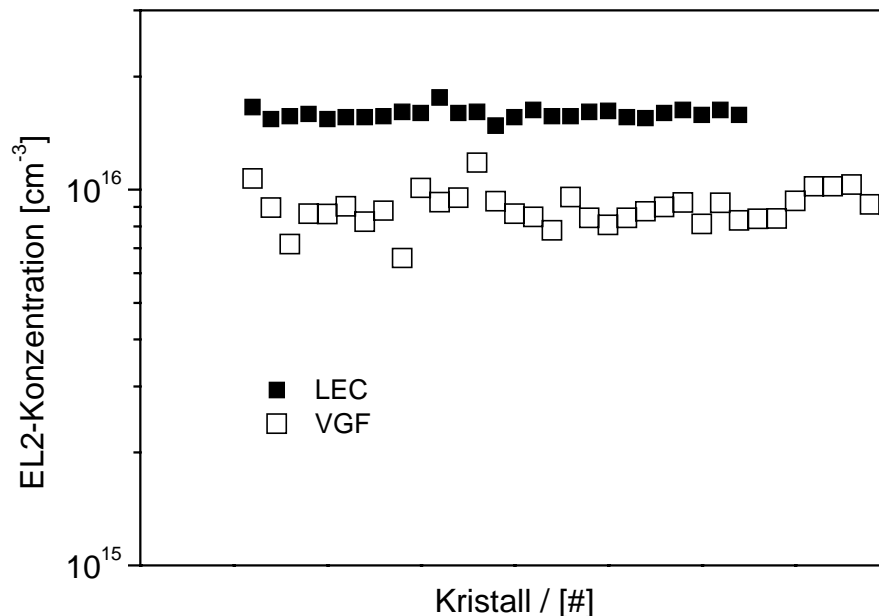


Abbildung 6.2: Mittlere EL2-Konzentration für ca. 30 zufällig ausgewählte LEC- und VGF-Kristalle eines kommerziellen Herstellers

Die geringere EL2-Konzentration und die größere Schwankungsbreite für die VGF-Kristalle wird von den gewählten Wärmebehandlungsbedingungen verursacht. Diese ist für das VGF-Material unter den Prämissen thermische Stabilisierung und Homogenisierung der elektrischen Eigenschaften, sowie Erhaltung der niedrigen as grown Versetzungsdichte optimiert und umfaßt nur einen Glühschritt bei ca. 800°C.

Mit diesem Ergebnis der sicheren Einstellung eines Widerstandes im semi-isolierenden Bereich für die VGF-Züchtung von GaAs-Kristallen ist der erste Teil der Aufgabenstellung gelöst. Zusätzlich ist bis hierher das Werkzeug für einen regelbaren

Kohlenstoffeintrag durch Variation des CO-Partialdruckes in der Gasphase bei konstantem und niedrigen Sauerstoffpotential experimentell erschlossen. Die Vielzahl der in die Sprung-Antwort-Experimente eingehenden Variablen, die für die zeitliche Beschreibung eines CO-Partialdruckverlaufes während der Züchtung für das Einstellen eines gradientenfreien Verlaufes der Kohlenstoffkonzentration von Anfang bis Ende der gezüchteten Kristalle notwendig sind, erzwingen die Anwendung von transportkinetischen Modellen. Dieser zweite Teil der Aufgabe nach einem gleichmäßigen Widerstandsverlauf von Kristallkopf zum Kristallende wird im folgenden Kapitel mit der Zusammenführung der Ergebnisse der Sprung-Antwort-Experimente und der Möglichkeiten der Modellierung von Transportprozessen weiter verfolgt.

7. Modellrechnungen

7.1 Beschreibung des Modells

Im vorangegangenen Abschnitt wurde festgestellt, daß ein experimenteller Transfer einer „Kohlenstoffreglung“ für die VGF-Züchtung wegen der komplexen Zusammenhänge zwischen der CO-Konzentration in der Gasphase über der Züchtungsanordnung, dem Sauerstoffpotential und der C_{As} -Konzentration der gezüchteten Kristalle unmöglich ist. Aus Sicht der gezielten Einstellbarkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes und eines entlang der Kristallachse gleich bleibenden Niveaus des spezifischen elektrischen Widerstandes, ist die Kontrolle der Kohlenstoffsegregation der maßgebliche Parameter während der Züchtung. Um aus der Vielzahl der vorhandenen experimentellen Ergebnisse einen allgemeingültigen Transfer zwischen einzelnen Züchtungstechnologien zu ermöglichen, bietet sich die Verwendung von Modellen an. Die zu Beginn der Arbeit im Kapitel 2.4 vorgestellten thermodynamischen Modellierungen eignen sich jedoch, wie auch schon dort festgestellt, wegen des im realen System nur bedingt eingestellten Gleichgewichtszustandes für technologische Transfervorgänge nicht. Vielmehr muß ein in Regelparameter umsetzbares kinetisches Modell genutzt werden, das den Zusammenhang zwischen Segregation und Gasphasenzusammensetzung unter Berücksichtigung von Transport- und Wechselwirkungsphänomenen herstellt.

Die Segregation einer Verunreinigung in einer Schmelze kann für den Gleichgewichtsfall durch den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 entsprechend Gleichung 7.1.1 beschrieben werden.

$$k_0 = \frac{c_{solid}}{c_{melt}} \quad (7.1.1)$$

Dabei steht c_{solid} für die Konzentration der Verunreinigung in der festen Phase und c_{melt} für die Konzentration dieser Verunreinigung in der flüssigen Phase. Dieser Gleichgewichtsverteilungskoeffizient gilt für hochverdünnte Systeme und kann aus dem Zustandsdiagramm ermittelt werden. Da es sich bei dem betrachteten System um eine Kristallisation mit endlicher, von Null verschiedener Verschiebungsgeschwindigkeit der Phasengrenze fest/flüssig handelt, bei der nicht von einer Einstellung des Gleichgewichtszustandes bezüglich der Konzentrationen von Verunreinigungen direkt vor der

Phasengrenze im Inneren der Diffusionsgrenzschicht und im Inneren der Schmelze ausgegangen werden kann, berücksichtigt der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient nicht alle relevanten Parameter. Diesem Anspruch wird der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} gerecht, der die Ausbildung einer Diffusionsgrenzschicht und damit eines Konzentrationsgradienten zwischen dem Volumen direkt vor der Phasengrenze und dem Schmelzinneren berücksichtigt. Lediglich innerhalb dieser Diffusionsgrenzschicht erfolgt der Transport diffusionskontrolliert und deshalb entkoppelt von der vollständig durchmischten Schmelze. Diesen Zusammenhang zwischen dem diffusiven Transport in der Diffusionsgrenzschicht und dem makroskopisch feststellbaren Segregationseffekt bei endlicher Verschiebegeschwindigkeit der Phasengrenze beschreibt der effektive Verteilungskoeffizient. Der effektive Verteilungskoeffizient ist mittels der Gleichung 7.1.2 nach BURTON, PRIM UND SCHLICHTER [Bur53] mit dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten gekoppelt.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-v\delta/D}} \quad (7.1.2)$$

Dabei gilt für v -Kristallisationsgeschwindigkeit, δ -Dicke der Diffusionsgrenzschicht und D -Diffusionskoeffizient.

Die Konzentration der Verunreinigung an jeder Stelle des erstarrten Kristalles errechnet sich dann nach der von SCHEIL [Sch42] formulierten Gleichung 7.1.3, die den effektiven Verteilungskoeffizient k_{eff} enthält.

$$c_{solid} = k_{eff} * c_0 * (1 - g)^{(k_{eff}-1)} \quad (7.1.3)$$

Hierbei bedeutet c_0 Ausgangskonzentration der Verunreinigung in der Schmelze und g erstarrter Anteil. Die so formulierte Scheil'sche Gleichung beschreibt die Konzentration der Verunreinigung in der festen Phase jedoch nur unter drei Voraussetzungen:

Die Konzentration c_{solid} darf sich im erstarrten Teil nicht mehr ändern, d.h. die Diffusion der Verunreinigung in der festen Phase muß vernachlässigbar klein sein.

Die Konzentration der Verunreinigung in der Schmelze c_{melt} muß homogen verteilt sein, was eine vollständige Durchmischung der Schmelze bedingt.

Die Gesamtkonzentration der Verunreinigung im betrachteten Volumen ist konstant.

Die erste Voraussetzung der vernachlässigbaren Diffusion des Kohlenstoffes im festen GaAs ist gegeben. Bisher konnte durch Temperexperimente keine Umverteilung des Kohlenstoffes in GaAs nachgewiesen werden. Auch die zweite Voraussetzung kann als gültig für die Kristallzüchtung angenommen werden, wenn eine Verschiebegeschwindigkeit der Phasengrenze während der Kristallzüchtung von 1 bis 3 mm/h angenommen wird und dies verglichen wird mit den publizierten Konvektionsgeschwindigkeiten für das VGF-Verfahren in der GaAs-Schmelze von um 3 mm/s. Die dritte Bedingung kann, wie bei den experimentellen Untersuchungen gezeigt, nur für den Fall ohne Kommunikation mit der kalten Kesselwand und dementsprechend hohem und konstantem Sauerstoffpotential als gegeben angenommen werden.

Wie gut dieser Ansatz dem tatsächlichen Verlauf der Kohlenstoffkonzentration gerecht wird, ist der Abbildung 7.1 zu entnehmen.

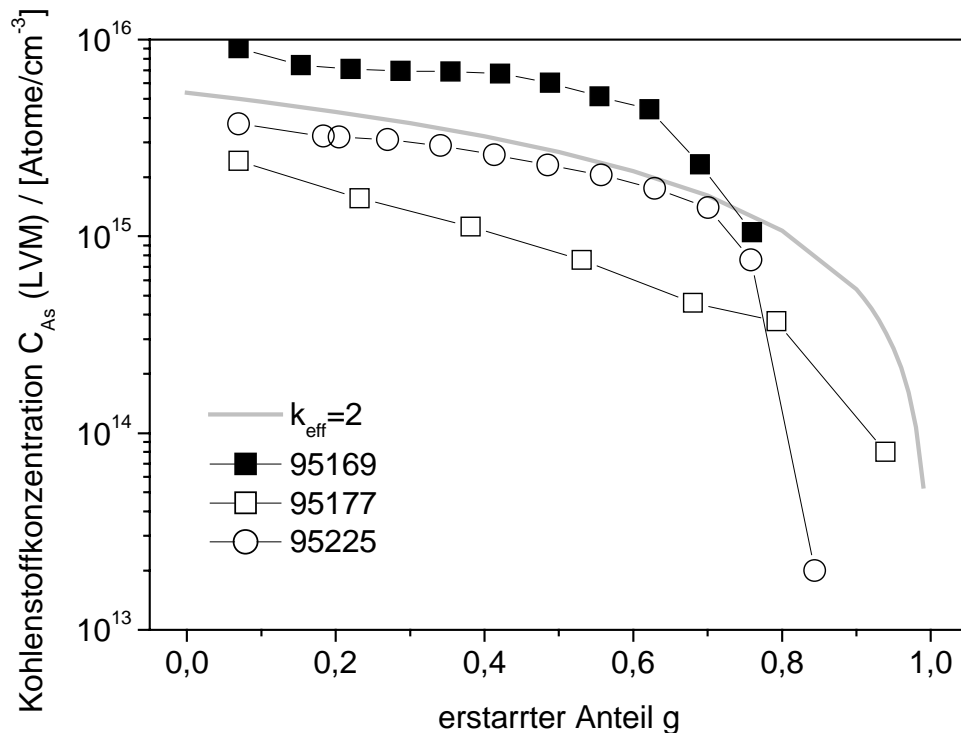


Abbildung 7.1: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für einige ausgewählte Kristalle ohne gezielte Beeinflussung der Kohlenstoffkonzentration der Schmelze durch Variation der Gasphasenkonzentrationen

In erster Näherung kann der Scheil'sche Ansatz den Zustand des Systems ohne Einflussnahme durch eine Variation der Gasphasenzusammensetzung beschreiben. Gegen Ende der Erstarrung wird jedoch selbst für den unregelmäßigen Zustand eine Abweichung der

tatsächlichen experimentellen Konzentrationsverläufe deutlich. Die Abweichung der experimentellen Ergebnisse hin zu kleineren Kohlenstoffkonzentrationen kann durch mehrere Ursachen bedingt sein.

Die erste kann ein von zwei abweichender effektiver Verteilungskoeffizient sein.

Als zweite Ursache kann eine Reaktion des in der Schmelze vorhandenen Kohlenstoffes mit Sauerstoff in der Schmelze oder Sauerstoff aus dem unendlichen Reservoir Boroxid angenommen werden.

Eine dritte Ursache kann die nicht vorhandene Konstanz des Kohlenstoff- und des Sauerstoffpotentials während der Züchtung sein. Variiert dies, so ändern sich auch die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen in der Schmelze. Das verletzt die Voraussetzungen die in den Scheil'schen Ansatz eingebracht wurden sind. Die nicht vorhandene Konstanz des Sauerstoff- und Kohlenstoffpotentials sind wahrscheinlich auch der Grund dafür, warum die frühen Bemühungen in der Literatur zur Ermittlung eines effektiven Verteilungskoeffizienten für Kohlenstoff beim LEC-Verfahren so stark schwankende Ergebnisse von Autor zu Autor lieferten.

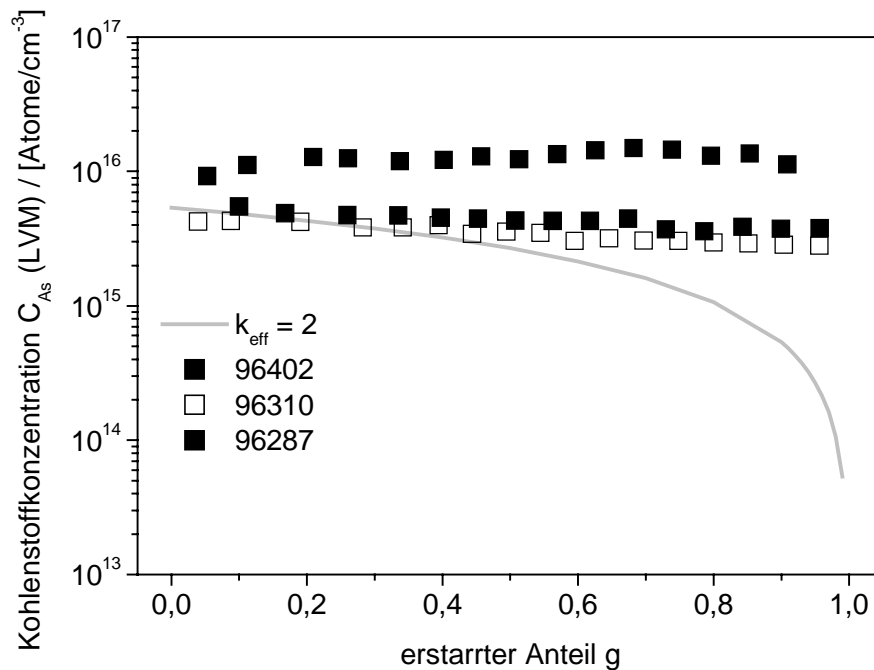


Abbildung 7.2: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für einige ausgewählte Kristalle mit gezielter Beeinflussung der Kohlenstoffkonzentration der Schmelze durch Variation der Gasphasenkonzentrationen und Verlauf nach effektivem Verteilungskoeffizient

Der Stoffaustausch über die Systemgrenze innerer Züchtungsraum zum kalten Kesselvolumen, für den Fall ohne erzwungenen Gasaustausch, kann nach den in Abschnitt 4.5 gemachten Ausführungen ausgeschlossen werden. Ziel des Modellansatzes soll jedoch nicht die Beschreibung des unregelmäßigen Falles, sondern der des geregelten Zustandes sein. Für eine ausgewählte Anzahl experimenteller Ergebnisse mit Variation der Gasphasenzusammensetzung ist der Verlauf der Kohlenstoffkonzentrationen als Funktion des erstarrten Anteils in der Abbildung 7.2 dargestellt. Vergleicht man die Verläufe der experimentell ermittelten Konzentrationen mit dem erwarteten Verlauf nach dem Scheil'schen Ansatz, so sind maßgebliche Abweichungen feststellbar. Der Scheil'sche Ansatz wird diesem Systemverhalten mit Reaktionen innerhalb des Systems und Stoffaustausch über die Systemgrenze hinweg nicht mehr gerecht. Diese finden, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, z.B. durch Reaktion mit dem Wasser im Boroxid, Reaktion der Schmelzenzusammensetzung auf Veränderungen der Gasphasenzusammensetzung oder Deponierung von Galliumoxid an der kalten Kesselwand zweifelsfrei statt. Auch andere Autoren, z.B. DESNICA et al. [Des87], beschreiben diese Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und der Scheil'schen Gleichung und diskutieren die vorhandenen Reaktionsmöglichkeiten. Für den hier vorliegenden Fall der Segregation in einem mindestens halb offenen System existieren nur wenige Publikationen z.B. von VAN DEN BOOMGAARD [Boo55] und R. W. SERIES UND BARRACLOUGH [Ser82]. Dort bleiben einige Fragen, insbesondere zu Ursprung und Herleitung der verwendeten Gleichungen, unklar. Für das LEC-Verfahren entwickelten NISHIO UND FUJIMOTO [Nis94] einen Modellansatz, der sich jedoch auf die Wechselwirkung der GaAs-Schmelze mit dem Boroxid bezüglich Kohlenstoff- und Borsegregation beschränkt. Einen Austausch mit der Gasphase, der experimentell nachweisbar ist, berücksichtigt dieser Ansatz nicht. Diesen Schritt geht ein von EICHLER et al. [Eic03] vorgestellter Modellansatz für die Beschreibung der Konzentrationsverläufe in kohlenstoff- und sauerstoffdotiertem GaAs, das nach dem LEC-Verfahren hergestellt wurde. Die im Ergebnis der Modellierung nachgewiesene gute Übereinstimmung der Modellierungsergebnisse, mit den dort herangezogenen experimentellen Daten für LEC-Kristalle, machen dieses Modell außerordentlich interessant, es auf die hier verfügbaren Daten zur VGF-Züchtung anzuwenden. Im folgenden soll deshalb kurz der Inhalt des Modells beschrieben werden.

Für alle im folgenden gemachten Aussagen gilt für die GaAs-Schmelze die Annahme einer vollständig durchmischten Schmelze. Ausgangspunkt ist die Massenbilanz für die

$$c_0 = c_{melt}(0)$$

läßt sich Gleichung 7.1.5 analytisch zur Scheil'schen Gleichung 7.1.7 lösen.

$$c_{solid} = k_{eff} * c_0 * (1 - g)^{k_{eff}-1} \quad (7.1.7)$$

Wie oben bereits ausgeführt, genügt diese analytische Beschreibung nicht den experimentellen Ergebnissen. EICHLER et al. [Eic03] erweiterten deshalb den Scheil'schen Ansatz um drei weitere Prozesse:

1. Kohlenstofftransport durch das Boroxid,
2. Berücksichtigung des Sauerstoffreservoirs im Boroxid und Transport des Sauerstoffes in die GaAs-Schmelze (Sauerstoffreservoir entspricht dem mit dem Synthesematerial eingebrachten Sauerstoff, zuzüglich dem im Boroxid befindlichen Wasser, sowie eventuell zusätzlich als Dotierung eingebrachtem Sauerstoff),
3. Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff (Reaktion sowohl innerhalb der GaAs-Schmelze, als auch innerhalb des Boroxides).

Eine schematische Darstellung der berücksichtigten Transport- und Reaktionsvorgänge findet sich in der Abbildung 7.3.

Die Ausgangsbasis für den Modellansatz bildet die Balancegleichung 7.1.8, die die Verteilung der Dotieratome zwischen Schmelze und Kristall beschreibt.

$$-dN_{melt} = dN_{solid} \quad (7.1.8)$$

Formuliert man die Erweiterungen 1 mathematisch, so ergibt sich bei Berücksichtigung des Transportes des Kohlenstoffs durch das Boroxid für die Anzahl der durch das Boroxid transportierten Kohlenstoffatome $N_{B_2O_3}^C$ während dt die Gleichung 7.1.9

$$\frac{dN_{melt}^C}{dt} = -\frac{dN_{solid}^C}{dt} + \frac{dN_{B_2O_3}^C}{dt} \quad (7.1.9).$$

Die Anzahl der durch das Boroxid transportierten Kohlenstoffatome während dt ergibt sich nach Gleichung 7.1.10 zu

$$\frac{dN_{B_2O_3}^C}{dt} = \frac{D_{B_2O_3}^C A_{B_2O_3}}{h_{B_2O_3}} (c_{gas}^i - c_{melt}^i) \quad (7.1.10).$$

Dabei stehen $D_{B_2O_3}^C$ für den effektiven Transportkoeffizienten des Kohlenstoffs im Boroxid, $A_{B_2O_3}$ für die Boroxidfläche, $h_{B_2O_3}$ für die Höhe der Boroxidschicht, c_{gas}^i für die

Kohlenstoffkonzentration auf der Gasseite des Boroxides und c_{melt}^i für die Kohlenstoffkonzentration an der Phasengrenzfläche Boroxid/GaAs-Schmelze. Die Kohlenstoffkonzentration an der Gasseite des Boroxides definiert sich als Funktion des CO-Partialdruckes p_{CO} im Gas entsprechend

$$c_{gas}^i = 1 \times 10^{17} \text{ bar}^{-1} \text{ cm}^{-3} p_{CO}$$

und wurde aus den Ergebnissen von PELZER [Pel00] abgeschätzt.

Erweitert man die Gleichung 7.1.9 um den zweiten zusätzlichen Prozeß, das Sauerstoffreservoir N_{res}^O , als das das Boroxid angesehen werden kann, z.B. durch den in ihm befindlichen Wassergehalt, und den Sauerstofftransport im Boroxid $N_{B_2O_3}^O$ ergibt sich Gleichung 7.1.11

$$\frac{dN_{melt}^O}{dt} = -\frac{dN_{solid}^O}{dt} + \frac{dN_{res}^O}{dt} - \frac{dN_{B_2O_3}^O}{dt} \quad (7.1.11)$$

Die aus dem Sauerstoffreservoir in die GaAs-Schmelze in der Zeit dt eintretenden Sauerstoffatome werden proportional zum Sauerstoffreservoir selbst angenommen und verringern sich exponentiell mit der Zeit entsprechend Gleichung 7.1.12

$$\frac{dN_{res}^O}{dt} = S_0 e^{-g/g_t} \quad (7.1.12)$$

Der Zusammenhang wird dabei durch den konstanten Faktor S_0 und den charakteristischen Exponenten g_t beschrieben.

Der dritte zusätzliche Prozeß der Berücksichtigung finden soll, ist die Reaktion des Sauerstoffs in der GaAs-Schmelze N_R^O mit dem Kohlenstoff N_R^C in der GaAs-Schmelze und die Reaktion der beiden Elemente im Boroxid. Dabei gilt für den Kohlenstoff in der GaAs-Schmelze die Gleichung 7.1.13

$$\frac{dN_{melt}^C}{dt} = -\frac{dN_{solid}^C}{dt} + \frac{dN_{B_2O_3}^C}{dt} - \frac{dN_R^C}{dt} \quad (7.1.13)$$

und entsprechend für den Sauerstoff in der GaAs-Schmelze Gleichung 7.1.14

$$\frac{dN_{melt}^O}{dt} = -\frac{dN_{solid}^O}{dt} + \frac{dN_{res}^O}{dt} - \frac{dN_{B_2O_3}^O}{dt} - \frac{dN_R^O}{dt} \quad (7.1.14)$$

Dabei wird die Verringerung der Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome in der GaAs-Schmelze während der Zeit dt durch die Gleichung 7.1.15 beschrieben.

$$\frac{dN_R^{C,O}}{dt} = R^{C,O} V_{melt} c^C c^O \quad (7.1.15)$$

Dabei beschreiben die Größe $R^{C,O}$, die eine effektive Reaktionskonstante ist, die summarisch alle Teilprozesse der Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff in der GaAs-Schmelze abbildet, sowie V_{melt} das Volumen der GaAs-Schmelze.

Abschließend wird noch der Sauerstoffverlust durch den Abtransport des Ga_2O durch das Boroxid und dessen Deponierung als Ga_2O_3 nach der Disproportionierung an der Kesselwand berücksichtigt. Unter der Annahme einer geringen Sauerstoffkonzentration in Form der Galliumsuboxide in der Gasphase, die wegen der Deponierung des Galliumoxides an der Kesselwand zulässig ist, sowie der Annahme, daß die Konzentration der Galliumsuboxide proportional zur Sauerstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze ist, ergibt sich die Anzahl der durch das Boroxid in der Zeit dt transportierten Sauerstoffatome $dN_{B_2O_3}^O$ nach Gleichung 7.1.16.

$$\frac{dN_{B_2O_3}^O}{dt} = \frac{D_{B_2O_3}^O A_{B_2O_3}}{h_{B_2O_3}} c_{melt}^O \quad (7.1.16).$$

Dabei gilt für $D_{B_2O_3}^O$ effektiver Transportkoeffizient des Sauerstoffes durch das Boroxid, $A_{B_2O_3}$ Fläche des Boroxides und $h_{B_2O_3}$ Höhe der Boroxidschicht.

Unter den nun vorhandenen Voraussetzungen lassen sich die Differentialgleichungen 7.1.13 und 7.1.14 in die, die Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration im Kristall beschreibenden Gleichungen 7.1.17 und 7.1.18, umformen

$$dc_{solid}^C = \left[\frac{(1-k_C - \eta_C) c_{solid}^C + \eta_C k_C c_{gas}^i}{1-g} + \frac{\kappa}{k_O} c_{solid}^C c_{solid}^O \right] dg \quad (7.1.17)$$

$$dc_{solid}^O = \left[\frac{(1-k_O - \eta_O) c_{solid}^O + \sigma e^{-g/g_i}}{1-g} + \frac{\kappa}{k_C} c_{solid}^C c_{solid}^O \right] dg \quad (7.1.18)$$

Dabei gilt für $\eta_{C,O} = \frac{D_{B_2O_3}^{C,O}}{h_{B_2O_3} v}$, mit v - Kristallisationsgeschwindigkeit. κ substituiert

in diesem Zusammenhang entsprechend $\kappa = \frac{R^{C,O} V_0}{v \pi r_{crystal}^2}$ und für σ gilt $\sigma = \frac{S_0}{v \pi r_{crystal}^2}$. Unter

Benutzung der Startbedingungen $c_0^C = c_{melt}^C(0)$ und $c_0^O = c_{melt}^O(0)$ können die Gleichungen

7.1.17 und 7.1.18 numerisch gelöst werden. Die numerische Lösung der Gleichungen erfolgte unter Verwendung des Programms MAPLE [Map00].

7.2 Validierung des Modells mit fremden LEC-Daten

Eine Validierung des Modells anhand experimenteller Daten für LEC-Kristalle wurde schon bei EICHLER et al. [Eic03] vorgestellt. Eine Anpassung der Parameter erfolgte nur für die Kohlenstoffkonzentration des Ausgangsmaterials und die Höhe der Boroxidschmelze, die restlichen Parameter entsprechen denen in Tabelle 7.1.

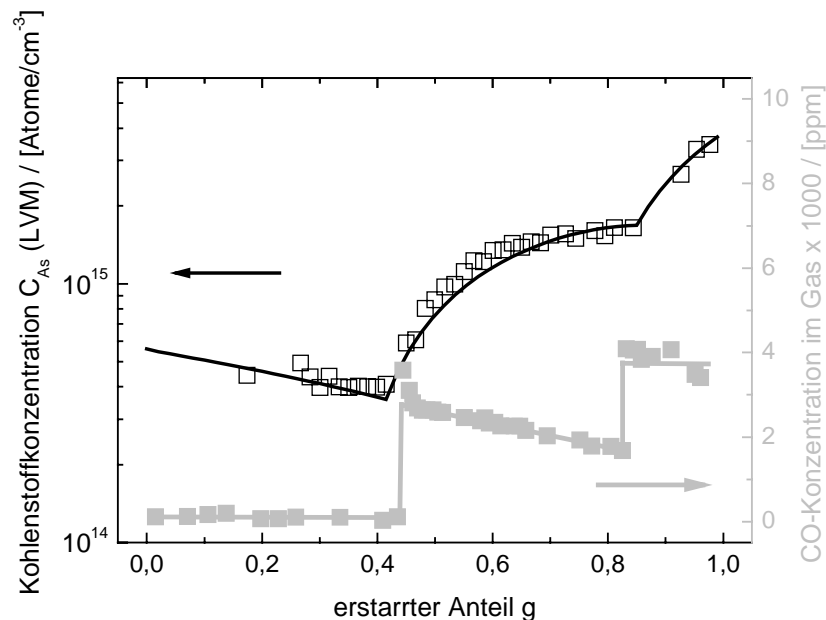


Abbildung 7.4: Experimentelle Daten und modellierter Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils nach BÜNGER et al. [Bün05] für die bei DOERING et al. [Doe90] und WARE et al. [War92] publizierten Daten unter Verwendung des Modells nach EICHLER et al. [Eic03]

Da beide Werte in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht dokumentiert waren, wurden Erfahrungswerte aus der bei FCM üblichen Fertigung von 76,2 mm Kristallen eingesetzt. Beide Werte erfassen nur experimentelle Gegebenheiten und sind keine weitere Anpassung der sonstigen Modellparameter. Die Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Daten ist unerwartet gut. Das spricht für den aufwendigen Modellansatz

und bestätigt die sorgfältige Auswahl der Vereinfachungen und die aus der Literatur ausgewählten Daten für die Modellparameter.

Für das bei MÜLLER [Mül94] beschriebene Experiment einer 76,2 mm LEC-Züchtung standen alle Daten zur Verfügung. Das macht eine Schätzung experimenteller Parameter überflüssig. Das Ergebnis der Modellierung ist im Vergleich zu den experimentellen Daten in der Abbildung 7.5 dargestellt. Auch für diesen Fall ist eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und berechnetem Verlauf zu konstatieren.

Für den Fall des LEC-Verfahrens beschreibt das Modell nach EICHLER et al. [Eic03] gut die in der Literatur verfügbaren Daten und bestätigt die dort vorgelegten Ergebnisse. Damit kann für die LEC-Züchtung von GaAs davon ausgegangen werden, daß ein nach diesem Modell vorgeschlagener zeitlicher Verlauf der CO-Konzentration im Gasraum zum gewünschten Verlauf der Kohlenstoffkonzentration im gezüchteten Kristall führt.

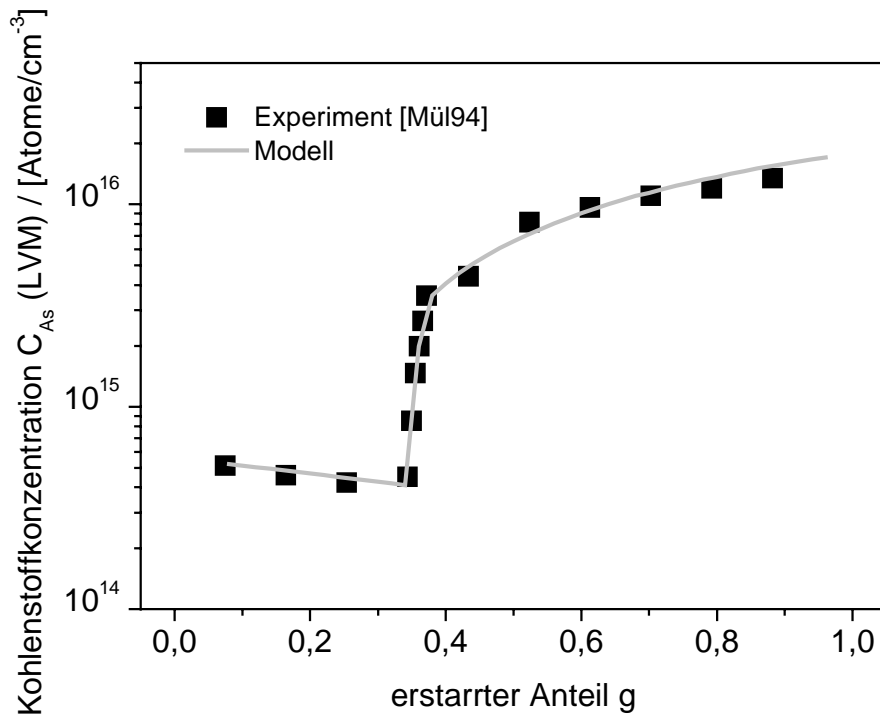


Abbildung 7.5: experimentelle Daten und modellierter Verlauf der Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für die bei MÜLLER [Mül94] publizierten Daten unter Verwendung des Modells nach EICHLER et al. [Eic03]

7.3 Anwendung des Modells auf experimentelle VGF-Daten

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene gute Übereinstimmung auch fremder experimentellen Daten mit den durch das Modell beschriebenen Verläufen für die Kohlenstoffkonzentration von LEC-Kristallen ermutigen neben dem umfassenden Modellansatz noch zusätzlich, dieses Modell auf eigene experimentelle VGF-Ergebnisse anzuwenden. Eine weitere Motivation ergibt die Ähnlichkeit des offenen Systems beim LEC mit der hier verwendeten VGF-Anordnung. Dadurch sollten die transportkinetischen Eigenschaften der Systeme ähnlich sein. Die für die LEC- bzw. VGF-Modellierung benutzten allgemeinen Parameter sind in der Tabelle 7.1 aufgeführt.

Um die Anwendbarkeit des Modells für die Bedingungen der VGF-Züchtung von GaAs zu überprüfen, wurden zwei Sprung-Antwort-Experimente ausgewählt, die im Rahmen der technologischen Entwicklungen zur empirischen Optimierung des C_{As} -Verlaufes und zur Ermittlung der Regelparameter für den zeitlichen Verlauf der CO-Konzentration in der Züchtungsatmosphäre durchgeführt wurden. Dabei handelt es sich um die Kristalle 97754 und 98416, deren experimenteller Hergang bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben wurde.

Erläuterung	Parameter	Einheit	LEC	VGF
Segregation	k^C		2	2
	k^O		0,25 (Summe der Werte aus Brice [Bri73] und Borisova et. al. [Bor77] geteilt durch 2)	
Ziehgeschwindigkeit	v	m/s	$1,9 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-7}$
Geometrie	$r_{crucible}$	m	0,1375	entfällt
	$r_{crystal}$	m	0,085	entfällt
	$h^{B_2O_3}$	m	0,028	0,025
C-Transport	D^C	cm^2/s	5×10^{-9}	$0,75 \times 10^{-9}$
O-Transport	D^O	cm^2/s	3×10^{-6}	3×10^{-6}
O-Reservoir	N_{res}^0	cm^{-3}	5×10^{16}	2×10^{16}
	g_t		0,25	0,15
C-O-Reaktion	R	s^{-1}	3×10^{-13}	3×10^{-13}
exp. Bedingungen	$c_{O_2}^C, c_{O_2}^O, c^{gas}$			

Tabelle 7.1: Parametersätze für die Modellierung

Das Ergebnis der Modellierung und der Vergleich mit den experimentell ermittelten Verläufen der C_{As} -Konzentration für die beiden Kristalle ist in der Abbildung 7.6 dargestellt. Das Modell beschreibt die experimentellen Daten für das VGF-Verfahren gut. Die vorgenommenen Parameteranpassungen betreffen die Ziehgeschwindigkeit, die sich etwa um den Faktor 3 zwischen dem LEC und dem VGF-Verfahren unterscheidet, sowie den Transportkoeffizienten für den Kohlenstoff durch das Boroxid. Letzterer ist eine experimentell angepasste effektive Größe und nicht mit dem in der Literatur bei PELZER [Pel00] publizierten Diffusionskoeffizienten zu verwechseln. Der geringere Transportkoeffizient für das VGF im Vergleich zum LEC liegt im diffusionsbestimmten Transport der Kohlenstoffoxide durch das Boroxid beim VGF begründet, im Gegensatz zum konvektionsunterstützten Transport beim LEC.

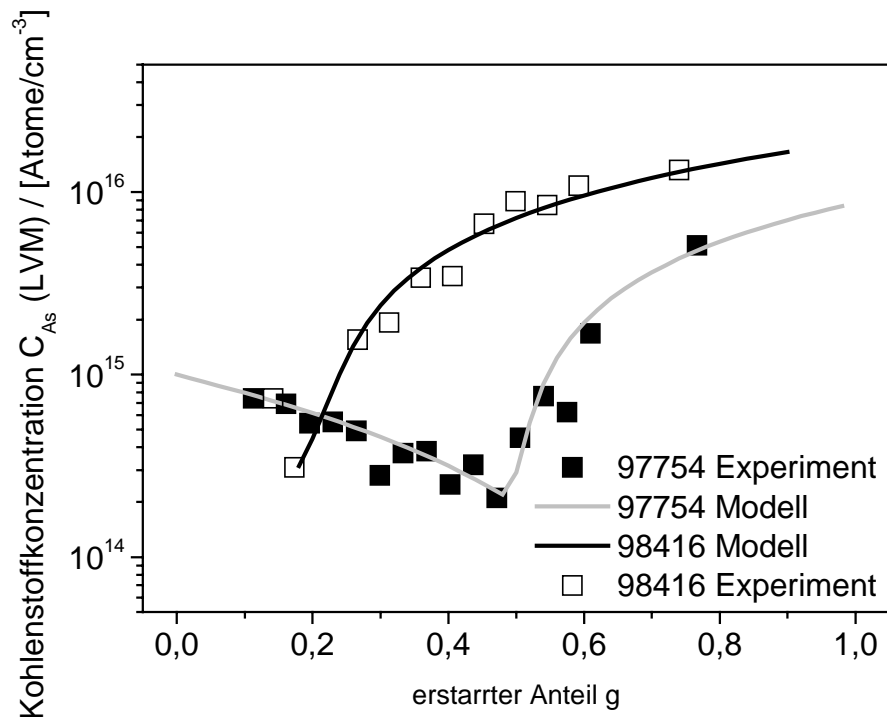


Abbildung 7.6: Kohlenstoffkonzentration als Funktion des erstarrten Anteils für die Kristalle 97754 und 98416, sowie zugehörige nach dem Modell von EICHLER et al. [Eic03] ermittelte Verläufe

Erinnert sei in diesem Zusammenhang an die Scherfläche zwischen Boroxid und Kristall beim LEC-Verfahren unter gegenläufiger Rotation von Kristall und Tiegel während der Züchtung, die beim VGF-Verfahren nicht existiert. Die für das Sauerstoffreservoir angenommenen $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für das VGF stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen aus der Abbildung 2.16 überein. Das die Reservoirkonzentration für das VGF

kleiner als für das LEC angenommen wird, korrespondiert gut mit den experimentellen Ergebnissen zum Einfluß des Wassergehaltes auf die Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Kristalle nach Abschnitt 5.1.

Da das Modell die Experimente gut beschreibt, können nun Parametersätze für den zeitlichen Verlauf der CO-Konzentration in der Gasphase über der Züchtungsanordnung festgelegt werden, die eine Stabilisierung der Kohlenstoffkonzentration in den Kristallen entlang der Kristallachse bewirken sollten.

Die Ergebnisse von Züchtungen unter Berücksichtigung eines optimierten CO-Konzentrationsverlaufes in der Gasphase während der Züchtung bezüglich der C_{As} -Konzentration und des Widerstandsverlaufes sind in der Abbildung 7.7 für Kristalle mit 100 mm Durchmesser und in der Abbildung 7.8 für Kristalle mit 150 mm Durchmesser dargestellt. Die nahezu konstanten Widerstandsverläufe entlang der Kristallachse sprechen für die ermittelten Regelparameter des CO-Verlaufes und die konstante und niedrige Definition des Sauerstoffpotentials während der Züchtung. Damit kann die kommerzielle Forderung nach konstanten Widerstandsverläufen entlang der Kristallachse und die sichere Einstellung der Widerstände im semi-isolierenden Bereich erfüllt werden.

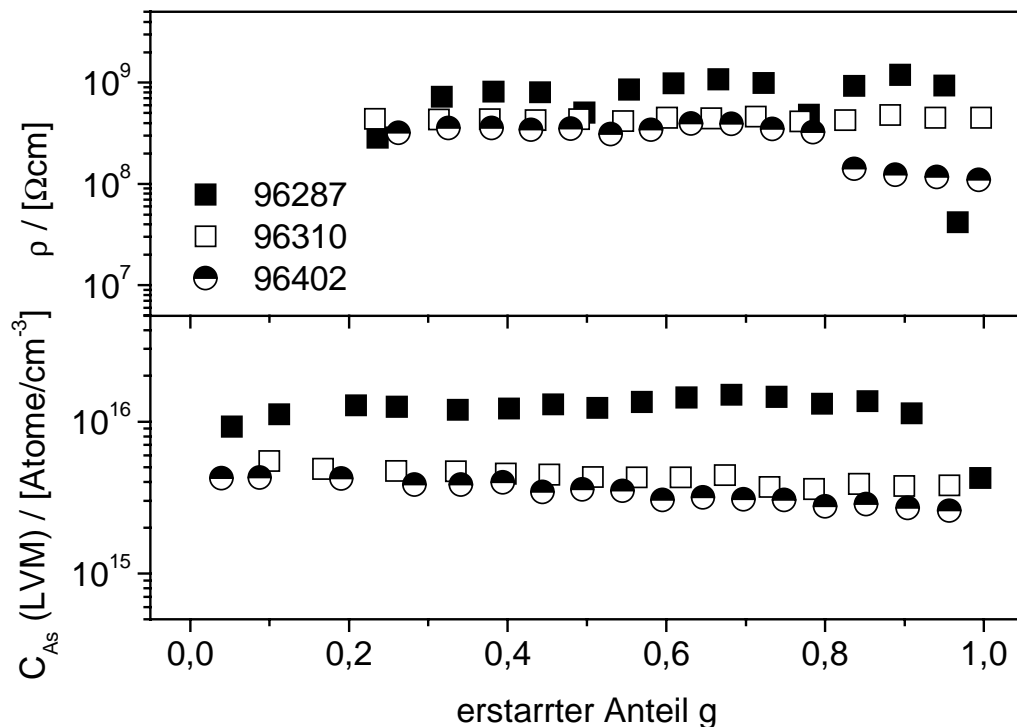


Abbildung 7.7: Kohlenstoffkonzentration unten und zugehöriger spezifischer elektrischer Widerstand oben als Funktion des erstarrten Anteils für VGF GaAs-Kristalle mit 100 mm Durchmesser

Die in der Abbildung 7.7 für den Kristall 96402 zum Ende abfallenden spezifischen elektrischen Widerstände sind dem dort auftretenden polykristallinen Erscheinungsbild der Proben geschuldet. Diese erfüllen dann nicht mehr das Homogenitätskriterium der van der Pauw-/ Hall Messanordnung. Die entlang der Korngrenzen erfolgende Segregation erzeugt ein elektrisch inhomogenes Gebilde, das durch zwei Volumenbereiche mit unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit gekennzeichnet ist. Der resultierende spezifische elektrische Widerstand ist demzufolge eine Mischgröße aus homogenem noch einkristallinem Korninnerem und inhomogenem Korngrenzenanteil. Da die Kohlenstoffkonzentration bis zum Kristallende nahezu konstant verläuft, ist jedoch die eigentliche Forderung erfüllt. Das zeigen auch die Ergebnisse der anderen beiden abgebildeten Kristalle in der Abbildung 7.7.

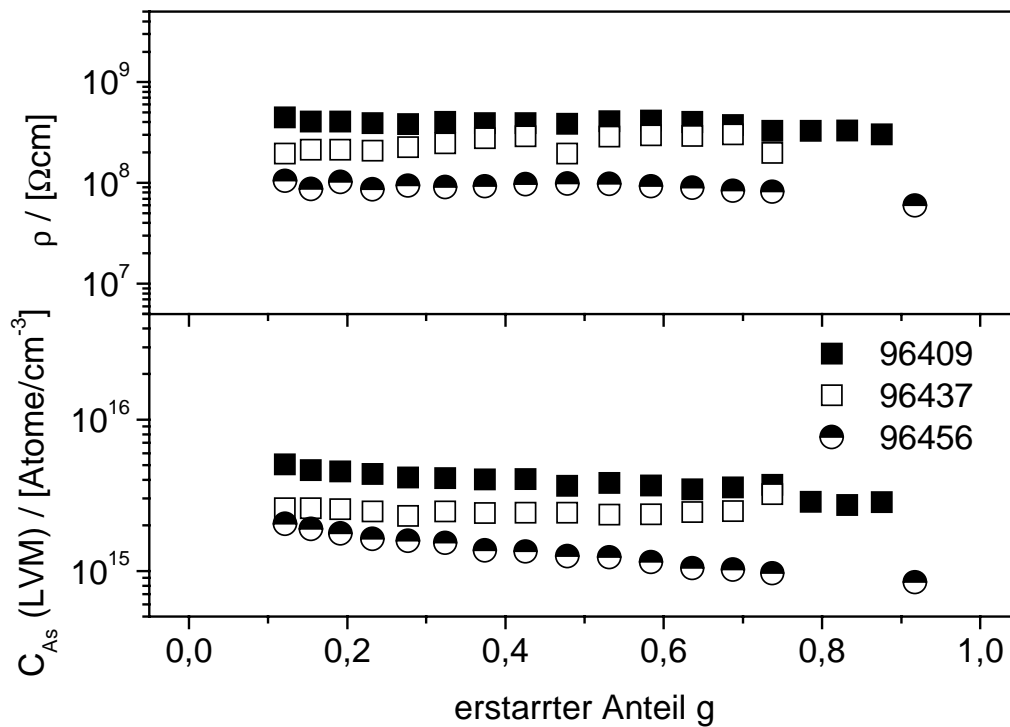


Abbildung 7.8: Kohlenstoffkonzentration unten und zugehöriger spezifischer elektrischer Widerstand oben als Funktion des erstarrten Anteils für VGF GaAs-Kristalle mit 150 mm Durchmesser

Die für die Kristalle mit 100 mm und 150 mm Durchmesser erreichte Qualität des Verlaufes der Kohlenstoffkonzentration entlang der Kristallachse und des damit verbundenen Widerstandsverlaufes erfüllt die geforderten Qualitätsansprüche. Eine weitere Optimierung hin zu einem exakt homogenem Verlauf der Kohlenstoffkonzentration ist sicherlich möglich, experimentell jedoch sehr aufwendig und technologisch unsinnig. Mit

der so erreichten Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration, in den nach dem VGF-Verfahren gezüchteten GaAs-Einkristallen, kann die zu Beginn der Arbeit gestellte Aufgabe nach Konstanz der Kohlenstoffkonzentration entlang der Kristallachse von VGF-Kristallen auch als gelöst angesehen werden.

8. Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten zur kontrollierten Einstellung der Kohlenstoffkonzentration für nach dem VGF-Verfahren hergestellte GaAs-Einkristalle untersucht und bewertet. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Entwicklung einer reproduzierbaren und in der Massenfertigung einsetzbaren technologischen Lösung gelegt. Erstmals wurden dabei die umfangreichen Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Prozeßschritten und den bei ihnen herrschenden chemischen Bedingungen durchgängig dargelegt und untersucht.

Die beiden Parameter Kohlenstoffaktivität und Sauerstoffpotential wurden anhand der durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen als entscheidende Größen für die gezielte Einstellung der Kohlenstoffkonzentration bei der GaAs-Kristallzüchtung im offenen System unter Boroxidabdeckung identifiziert. Für die technologische Umsetzung ist dabei die Kontrolle beider Parameter unabhängig voneinander notwendig, um semi-isolierendes Material reproduzierbar herstellen zu können.

Erstmalig wurde die primäre Aufgabe der Kontrolle des Sauerstoffpotentials der GaAs-Schmelze herausgearbeitet. Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff im Züchtungssystem, muß erst das Sauerstoffpotential kontrolliert werden, ehe die gezielte Einstellung der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze erfolgen kann. Das Sauerstoffpotential muß dabei während der verschiedenen Prozeßschritte Synthese und Züchtung kontrolliert werden.

Für die Einstellung eines niedrigen Sauerstoffpotentials während der Synthese wurde die Verwendung eines Intergases wie Argon als günstig nachgewiesen, da es im Unterschied zum häufig verwendeten Stickstoff nicht an den Reaktionen im System teilnimmt.

Der Zustand des eingesetzten Vorlaufmaterials Arsen konnte als entscheidender Parameter hinsichtlich des sich in der GaAs-Schmelze einstellenden Sauerstoffpotentials herausgearbeitet werden. Die Beschränkung des Prozeßfensters führte zur hinreichenden Verringerung des Sauerstoffpotentials während der Kristallzüchtung.

Die Verwendung des Dotierelementes Bor legt das Sauerstoffpotential in der GaAs-Schmelze auf hinreichend niedrigem Niveau fest und führt zur Unabhängigkeit von Prozeßfenstern und Inertgasen.

Als eine weitere Möglichkeit der Verringerung des Sauerstoffpotentials in der GaAs-Schmelze wurde der Abtransport des Sauerstoffs in Form des Ga_2O aus dem Reaktionsraum und nach der Disproportionierung zu Ga_2O_3 und Ga seine Deponierung als feste Verbindung im kalten Bereich der Anlage herausgearbeitet. Diese Möglichkeit wurde durch die gezielte Spülung des Gasraumes über der GaAs-Schmelze realisiert. Auch auf diesem Wege gelang es, das Sauerstoffpotential auf niedrige Werte zu verringern und die Sauerstoffkonzentrationen in den Kristallen auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze der LVM zu senken und so semi-isolierendes Verhalten einzustellen.

Die für das LEC bekannte Methode, mit Hilfe des Wassergehaltes des Boroxides und damit variablem Sauerstoffpotential die Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze zu bestimmen, ist prinzipiell auch anwendbar. Die tatsächlich technologisch zugängliche Varianz der Kohlenstoffkonzentration ist jedoch verglichen mit dem LEC sehr klein und beträgt weniger als eine Größenordnung.

Die durchgeführten Experimente zur Feststoffdotierung des GaAs mit Kohlenstoff führten, soweit mit nachweisbarem Effekt verbunden, alle zu Kohlenstoffkonzentrationen in der Nähe der Löslichkeitsgrenze. Als technologische Möglichkeit für einen regelnden Eingriff scheidet die Feststoffdotierung deshalb aus.

Als technisch anspruchsvollste Variante wurde der Einfluß der Gasphasenzusammensetzung auf die Kohlenstoffkonzentration der GaAs-Schmelze und der daraus gezüchteten Kristalle bei niedrigem und konstantem Sauerstoffpotential untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und den daraus gezüchteten Kristallen von der CO-Konzentration in der Gasphase abhängt. Oberhalb einer CO-Konzentration von 15000 ppm ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen CO-Konzentration im Gas und analysierter C_{As} -Konzentration in den Kristallen. Mit Hilfe dieses Zusammenhanges ergibt sich eine technologisch verwertbare Regelgröße für die Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration in der GaAs-Schmelze und darüber in den daraus gezüchteten Kristallen.

Für die Ermittlung der technologisch interessanten Regelparameter wurden Sprung-Antwort-Experimente mit Variation der CO-Konzentration in der Gasphase und Analyse des Verlaufes der Kohlenstoffkonzentration der gezüchteten Kristalle durchgeführt. Die

experimentellen Ergebnisse wurden dann mit einem der Literatur entnommenen Modell beschrieben. Nach einigen Modifikationen des eigentlich für das LEC-Verfahren aufgestellten Modelles gelang eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

Die mit Hilfe der aus den Modellierungen gewonnenen Regelparameter hergestellten VGF GaAs-Kristalle zeichneten sich durch eine nahezu konstante Kohlenstoffkonzentration und einen korrespondierenden Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes entlang der Kristallachse aus. Damit kann der spezifische elektrische Widerstand der hergestellten Kristalle sicher im semi-isolierenden Bereich eingestellt werden.

Die zu Beginn der Arbeit gestellte Aufgabe, eine technologisch verwertbare Möglichkeit zur freien Einstellbarkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Kontrolle der Kohlenstoffkonzentration bei der VGF-Züchtung von GaAs zu ermitteln, konnte somit erfolgreich gelöst werden.

Literaturverzeichnis

- [ABB] ABB Automation Products GmbH, <http://www.abb.de/automation>
- [Alt88] H. Ch. Alt, H. Schink and G. Packeiser
Relation between microscopic EL2 fluctuations and nonuniform properties of GaAs substrates and devices
 in G. Grossmann, L. Lebedo (Eds.), 5-th Conference on Semi-Insulating III-V-Materials, Malmö, Schweden, 1988, IOP Publishing, Bristol, 1988, 515
- [Alt89] H. Ch. Alt
Photosensitivity of the 714 and 730 cm⁻¹ absorption bands in semi-insulating GaAs: Evidence for a deep donor involving oxygen
 Appl. Phys. Lett. 54 No. 15 (1989) 1445.
- [Alt91] H. Ch. Alt
Negative-U properties of off-centre substitutional oxygen in gallium arsenide
 Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) B121.
- [Alt95] H. Ch. Alt and B. Dischler
Local mode spectroscopy of the carbon acceptor in GaAs: New experimental aspects
 App. Phys. Lett. 66 No. 1 (1995) 61.
- [Alt96] M. Althaus, K. Sonnenberg, E. Küssel and R. Naeven
Some new design features for vertical Bridgman furnaces and the investigation of small grain boundaries developed during VB growth of GaAs
 J. Crystal Growth 166 (1996) 566.
- [Alt96a] M. Althaus
Industrielle relevante Entwicklungen der Vertikalen Bridgman-Methode zur Herstellung von versetzungsarmem Gallium-Arsenid
 Forschungsbericht Jül-3252, Forschungszentrum Jülich, 1996.
- [Alt99] H. Ch. Alt, B. Wiedemann, J. D. Meyer, R. W. Michelmann and K. Bethge
Analysis of Electrical Active Carbon in Semi-insulating Gallium Arsenide by Absorption Spectroscopy
 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) 6611.
- [Asa96] T. Asahi and O. Oda
Production of semi-insulative GaAs single Crystals
 Patentanmeldung, Publikationsnummer JP10-167898
- [Bar84] H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, J. C. Bourgoin and A. Huber
Identification of EL2 in GaAs
 App. Phys. Lett. 47 (1984) 970.

- [Bau87] M. Baumgartner, K. Löhnert, G. Nagel, H. Rüfer and E. Tomzig
Influence of residual impurities on the electrical properties and annealing behaviour of s.i. GaAs
Proc. Intern. Conf. on GaAs and Related Compounds, Heraklion, Greece, 1987, Inst. Phys. Conf. Series 91 (1987) 97.
- [Boo55] J. van den Boomgaard
Zone-melting processes under influence of the atmosphere
Philips Res. Rep. 10 (1955) 319.
- [Bor77] L. A. Borisova, Z. L. Akkerman and A. N. Dorokhov
Solubility of oxygen in GaAs
Zvm. Neorg. Mater. T13 (1977) 908.
- [Bou87] E. D. Bourret, J. B. Guitron and E. E. Haller
Imaging and analysis of the carbon distribution in GaAs using radioactive tracer ^{14}C
J. Crystal Growth 85 (1987) 290.
- [Bou91] E. D. Bourret and E. C. Merk
Effects of total liquid encapsulation on the characteristics of GaAs single crystals grown by the vertical gradient freeze technique
J. Crystal Growth 110 (1991) 395.
- [Bri73] J. C. Brice
Phase relationships in semiconductors
in D. Shaw (Ed.), Atomic Diffusion in Semiconductors, Plenum Press, New York (1973) 111.
- [Bro78] M. R. Brozel, J. B. Clegg and R. C. Newman
Carbon, oxygen and silicon impurities in gallium arsenide
J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 11 (1978) 1331.
- [Bro78a] M. R. Brozel, J. Butler, R. C. Newman, A. Ritson, D. J. Stirland and C. Whitehead
Electrical compensation in semi-insulating gallium arsenide
J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 11 (1978) 1857.
- [Bün01] Th. Bünger, D. Behr, St. Eichler, T. Flade, W. Fliegel, M. Jurisch, A. Kleinwechter, U. Kretzer, Th. Steinegger and B. Weinert
Development of a vertical gradient freeze process for low EPD GaAs substrates
Mater. Sc. Engineering B80 (2001) 5.
- [Bün03] T. Bünger, J. Stenzenberger, F. Börner, U. Kretzer, S. Eichler, M. Jurisch, R. Bindemann, B. Weinert, S. Teichert and T. Flade
Active Carbon Control During VGF Growth of Semiinsulating GaAs
2003 MANTECH, Int. Conference, May 19-22, 2003, Scottsdale, Arizona, USA, 51.

- [Bün05] T. Bünger, S. Eichler, U. Kretzer, F. Kropfgans, M. Scheffer-Czygan and B. Weinert
Improvement in Capacity and Quality of an GaAs VGF Prozess to Meet Mass Production Demand
 Oral presentation, presented at 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, July 10-15, 2005, Big Sky, Montana, USA.
- [Bur53] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter
The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical
 J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987.
- [Cal] CALCARB, <http://www.calcarb.com>
- [Car] Group Carbone Lorraine, <http://www.CARBONELORRAINE.com>
- [Chi87] S. Chichibu, S. Matsumoto and T. Obokata
Effect of carbon concentration on the electrical properties of liquid-encapsulated Czochralski semi-insulating GaAs
 J. Appl. Phys. 62 (1987) 4316.
- [Chw74] R. Chwang, B. J. Smith and C. R. Crowell
Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement
 Solid-State Electronics 17 (1974) 1217.
- [CRY] CRYSVUN, <http://www6.wiwi.uni-erlangen.de/CGL>
- [Dab88] J. Dabrowski and M. Scheffler
Theoretical Evidence for an Optically Inducible Structural Transition of the Isolated As Antisite in GaAs: Identification and Explanation of EL2?
 Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2183.
- [Dab89a] J. Dabrowski and M. Scheffler
Isolated arsenic-antisite defect in GaAs and the properties of EL2
 Phys. Rev. B 40 (1989) 10391.
- [Dab89b] J. Dabrowski and M. Scheffler
The EL2 defect in GaAs
 Materials Science Forum, Vol. 38-41 (1989) 51.
- [Des87] U. V. Desnica, M. C. Cretella, L. M. Pawlowicz and J. Lagowski
Distribution coefficient of carbon in melt-grown GaAs
 J. Appl. Phys. 62 No. 9 (1987) 3639.

- [Doe90] P. J. Doering, B. Freidenreich, R. J. Tobin, P. J. Pearah, J. P. Tower and R. M. Ware
Carbon incorporation into LEC GaAs
in A. Milnes, C. Miner (Eds.), Proc. Conf. Semi-Insulating III-V Materials, Toronto (1990), Published Adam Hilger, Bristol, 173.
- [Dre04] W. Dreyer and F. Duderstadt
On the modelling of semi-insulating GaAs including surface tension and bulk stress
Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochstik, Preprint No. 995, 2004
- [Düb84] R. Dübgen and G. Popp
Glasartiger Kohlenstoff Sigradur® - ein Werkstoff für Chemie und Technik
Zeitschrift für Werkstofftechnik 15 (1984) 331.
- [Düb84a] R. Dübgen
Glasartiger Kohlenstoff – ein Werkstoff für die Analytik
Chemie für Labor und Betrieb 35 (1984) 482.
- [Eic03] S. Eichler, A. Seidl, F. Börner, U. Kretzer and B. Weinert
A combined carbon and oxygen segregation model for the LEC growth of SI GaAs
J. Crystal Growth 247 (2003) 69.
- [Emo84] H. Emori, K. Terashima, F. Orito, T. Kikuta and T. Fukuda
Effect of Ambient Gas on LEC Undoped Semi-Insulating GaAs
in D. C. Look, J. S. Blakemore (Eds.), Semi-Insulating III-V Materials, Kahnec-ta Shiva, Nantwich, 1984, p. 111.
- [Emo85] H. Emori, T. Kikuta, T. Inada, T. Obokata and T. Fukuda
Effect of Water Content of B₂O₃ Encapsulant on Semi-Insulating LEC GaAs Crystal
Jpn. J. Appl. Phys. 24 No. 5 (1985) L291.
- [Eri90] G. Erikson and K. Hack
ChemSage-A Computer Programm for the Calculation of Complex Chemical Equilibria
Metall. Trans. B 12 (1990) 1013.
- [Far82] J. P. Farges, G. Jacob, C. Schémali, G. M. Martin, A. Mircea-Roussel and J. Hallais
Undoped LEC GaAs with Improved Purity and Yield of SI Crystals
in S. Makram-Ebeid, B. Tuck (Eds.), Semi-Insulating III-V Materials, Shiva Publishing, Nantwich, 1982, p. 45.
- [FCM00] Freiberger Compound Materials GmbH
Semi-insulating Gallium Arsenide Wafers
Produktprospekt für Semi-isolierende GaAs-Wafer, Ausgabe 2000

- [Fla00] T. Flade, R. Bindemann, F. Börner, T. Bünger, S. Eichler, W. Fliegel, R. Hammer, M. Jurisch, A. Kleinwechter, U. Kretzer, A. Prause, J. Stenzenberger, T. Steinegger and B. Weinert
Galliumarsenid für die wehrtechnische Sensorik
Abschlußbericht, E/F31B/X0264/Q5289, Freiberg, 2000
- [Fra95] C. Frank
Züchtung undotierter VGF-GaAs-Kristalle unter besonderer Berücksichtigung der Einstellung halbisolierender Eigenschaften
Dissertationsschrift, TU Bergakademie Freiberg, 1995.
- [Fra95a] C. Frank and K. Hein
Growth of Semiinsulating GaAs Crystals by Vertical Gradient Freeze Technique
Cryst. Res. Technol. 30 (1995) 897.
- [Gär99] G. Gärtner, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, J. Korb, U. Kretzer and B. Weinert
Oxygen incorporation in undoped LEC-GaAs
J. Crystal Growth 198/199 (1999) 355.
- [Gau86] W. A. Gault, E. M. Monberg and J. E. Clemans
A novel application of the vertical gradient freeze method to the growth of high quality III-V crystals
J. Crystal Growth 74 (1986) 491.
- [Has96] K. Hashio, S. Sawada and M. Tatsumi
A method and apparatus for the growth of a single crystal
Patentschrift, EP 0 732 427 B1.
- [Han99] C. Hannig, E. Buhrig and G. Gärtner
Incorporation of Carbon by VGF-Growth of GaAs
Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 189.
- [Heg90] S. Hegewald
Dissoziationsdruckuntersuchungen im System Gallium-Arsen
Dissertationsschrift, TU Bergakademie Freiberg, 1990
- [Hem01] W. Hempel
Messung der Sauerstoff-Aktivität im Gasraum einer GaAs-Züchtungsanlage mittels einer elektrochemischen Gassonde mit Gasreferenz
Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001
- [Hof96] B. Hoffmann
Ein Beitrag zur thermischen Nachbehandlung von semiisolierenden LEC-GaAs-Einkristallen und -Scheiben
Dissertationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996.

- [Hol82] D. E. Holmes, R. T. Chen, K. R. Elliott and C. G. Kirkpatrick
Stoichiometry-controlled compensation in liquid encapsulated Czochralski GaAs
Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 46.
- [HTW87] HTW GmbH, <http://www.htw-germany.com>
- [Hun84] A. T. Hunter, H. Kimura, J. P. Baukus, H. V. Winston and O. J. Marsh
Carbon in semi-insulating, liquid encapsulated Czochralski GaAs
Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 74.
- [Hur94] D. T. J. Hurle
Handbook of Crystal Growth, vol. 2a Bulk Crystal Growth, Basic Techniques
North-Holland, Amsterdam, 1994
- [Imm94] H. Immenroth, U. Lambert and E. Tomzig
Advanced arsenic purification and GaAs synthesis for improved reproducible growth of undoped semi-insulating GaAs
J. Crystal Growth 142 (1994) 37.
- [Ina87] T. Inada, T. Fujii, T. Kikuta and T. Fukuda
Growth of semi-insulating GaAs with low carbon concentration using pyrolytic boron nitride coated graphite
Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 143.
- [Ito89] Y. Itoh, Y. Kadota, T. Nozaki, H. Fukushima and K. Takeda
CPAA Study on Carbon, Boron and Oxygen in LEC-GaAs
Jap. J. of Appl. Physics 28 (1989) 210.
- [Jur97] M. Jurisch, T. Flade, B. Hoffmann, A. Köhler, J. Korb, U. Kretzer, Th. Reinhold and B. Weinert
Semi-insulating LEC GaAs substrates with an improved macroscopic and mesoscopic homogeneity
Mater. Sc. Engineering B44 (1997) 198.
- [Jur05] M. Jurisch, F. Börner, Th. Bünger, St. Eichler, T. Flade, U. Kretzer, A. Köhler, J. Stenzenberger and B. Weinert
LEC- and VGF-growth of SI GaAs single crystals - recent developments and current issues
J. Crystal Growth 275 (2005) 283.
- [Kad84] Y. Kadota, M. Kakimoto, Y. Masa, A. Tanaka and T. Yokoyama
Effect of Argon Pressure on the Electrical Resistivity in LEC GaAs
in D. C. Look, J. S. Blakemore (Eds.), *Semi-Insulating III-V Materials*, Kahnec-ta Shiva, Nantwich, 1984, 157.

- [Kaw96] T. Kawase, Y. Hagi, M. Tatsumi, K. Fujita and R. Nakai
Low-dislocation-density and Low-residual-strain Semi-insulating GaAs Grown by Vertical Boat Method
in: C. Fontaine (Ed.), Proc. 9-th Conf. On Semiconducting and Semi-insulating Materials, Toulouse 1996, IEEE Piscataway 1996 275.
- [Kaw96a] T. Kawase and M. Tatsumi
Method of preparing group III-V compound semiconductor crystal
Patentschrift, EP 1 288 342 A2
- [Kaw99] T. Kawase, S. Sawada and M. Tasumi
Method of preparing a compound semiconductor crystal
Patentschrift, US 6,273,947 B1
- [Kaw01] T. Kawase, S. Sawada and M. Tasumi
Method of preparing a compound semiconductor crystal
Patentschrift, US 6,485,563 B2
- [Kik86] T. Kikuta, H. Emori, T. Fukuda and K. Ishida
Carbon in undoped LEC semi-insulating GaAs; Origin and melt composition dependence
J. Crystal Growth 76 (1986) 517.
- [Kob85] T. Kobayashi and J. Osaka
Effective segregation coefficient of carbon impurity in LEC GaAs crystals
J. Crystal Growth 71 (1985) 240.
- [Koh85] H. Kohda, K. Yamada, H. Nakanishi, T. Kobayashi, J. Osaka and K. Hoshikawa
Crystal Growth of completely dislocation-free and striation-free GaAs
J. Crystal Growth 71 (1985) 813.
- [Kor99] J. Korb, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, Th. Reinhold and B. Weinert
Carbon, oxygen, boron, hydrogen and nitrogen in the LEC growth of SI GaAs: a thermochemical approach
J. Crystal Growth 198/199 (1999) 343.
- [Kre90] R. E. Kremer, D. Francomano, G. H. Beckhart and K. M. Burke
Low dislocation density GaAs grown by the vertical Bridgman technique
J. Materials Research 5 (1990) 1468.
- [Kum87] S. Kuma and Y. Otoki
Characterisation of semi-insulating wafers by uniformity imaging of photoluminescence, IR absorption and IR scattering
in E. R. Weber (Ed.), Proc. Defect Recognition and Image Processing in III-V-Compounds II, Elsevier, Amsterdam, 1987, 1.

- [Lam90] U. Lambert, G. Nagel, H. Rüfer and E. Tomzig
Improvement of reproducibility in the multicomponent system of s.i. GaAs single crystal growth
in A. Milnes, C. Miner (Eds.), Proc. Conf. Semi-Insulating III-V Materials, Toronto (1990), Published Adam Hilger, Bristol, 183.
- [Lam91] U. Lambert and U. Wiese
Chemical Interactions in GaAs-LEC Crystal Growth
Adv. Mater. 3 (1991) 429.
- [Lan95] C. W. Lan and C. C. Ting
Numerical investigation on the batch characteristics of liquid encapsulated vertical Bridgman crystal growth
J. Crystal Growth 149 (1995) 175.
- [Liu96] X. Liu
VGF Excellence at AXT: a Major Force in Manufacturing III-V Semiconductor Substrates
Microelectronics Journal 27 (1996) iii.
- [Liu01] X. Liu and G. Wei
Method and apparatus for growing semiconductor crystals with a rigid support with carbon doping and resistivity control and thermal gradient control
Patentschrift, WO 03/005417 A2
- [Loo82] D. C. Look
Magneto-Hall and magnetoresistance coefficients in semiconductors with mixed conductivity
Phys. Rev. B 25 (1982) 2920.
- [Loo89] D. C. Look
Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices
Wiley, New York, 1989
- [Loo93] D. C. Look
Defects Relevant for Compensation in Semi-insulating GaAs
in: E. R. Eicke (Ed.), Academic Press, Boston, USA, Semiconductors and Semimetals 38 (1993) 91.
- [Map00] Maple Version 6.01, Watterloo Maple Inc. 2000.
- [Mar80] G. M. Martin, J. P. Farges, G. Jacob, J. P. Hallais and G. Poiblaud
Compensation mechanisms in GaAs
J. Appl. Phys. 51 (1980) 2840.
- [Mat94] D. H. Matthiesen
The total pressure of arsenic over molten gallium arsenide at 1260°C
J. Crystal Growth 137 (1994) 255.

- [Müh00] A. Mühe
Erprobung einer Sauerstoff-Gassonde bei der Züchtung eines GaAs-Kristalles nach dem VGF-Verfahren
FCM-interner Bericht, 2000
- [Müh01] A. Mühe
Über den Sauerstoff-Transport bei der industriellen Silicium-Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren
Dissertationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.
- [Mül94] M. Müller
Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Steuerung des Kohlenstoffeinbaus bei der LEC-Züchtung von GaAs-Einkristallen
Diplomarbeit, Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Erlangen Nürnberg, 1994
- [Mül96] M. Müller, G. Gärtner, G. Hirt, M. Jurisch, A. Köhler, G. Müller and B. Weinert
Control of oxygen in undoped liquid encapsulation Czochralski GaAs
J. Crystal Growth 166 (1996) 636
- [Mug75] Y. M. Muggiano, M. Gambino and J. P. Bros
Enthalpies de formation des alliages liquides Bismuth-Etain-Gallium a 723 K choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange
J. Chim. Phys. 72 (1975) 83.
- [Mul65] J. B. Mullin, B. W. Straughan and W. S. Brickel
Liquid Encapsulation Techniques: The use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt-growth of InAs and GaAs crystals
J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 782.
- [Nei91] S. T. Neild, M. Skowronski and J. Lagowski
Signature of the gallium-oxygen-gallium defect in GaAs by deep level transient spectroscopy measurements
Appl. Phys. Lett. 58 No. 8 (1991) 895.
- [New69] R. C. Newman
Infra-red Absorption due to Localized Modes of Vibration of Impurity Complexes in Ionic and Semiconductor Crystals
Adv. Phys. 18 (1969) 545.
- [Nis89] J. Nishio and K. Terashima
Influence of melt preparation on residual impurity concentration in semi-insulating LEC GaAs
J. Crystal Growth 96 (1989) 605.

- [Nis90] J. Nishio and Y. Nakata
Gas phase contribution to carbon incorporation and extraction mechanisms for LEC GaAs
J. Crystal Growth 99 (1990) 680.
- [Nis92] J. Nishio
Vacuum bakeout Effect on Ambient Gas in a High Pressure LEC Puller
Jpn. J. Appl. Phys. 31 Part 1 No. 6A (1992) 1726.
- [Nis92a] J. Nishio and H. Fujita
Incorporation/extraction of carbon and boron during semi-insulating LEC GaAs growth: roles of hydrogen and carbon monoxide in the puller atmosphere
in C. J. Miner, W. Ford and E. R. Weber (Eds.), 7-th Conference on Semi-Insulating III-V-Materials, Ixtapa, Mexico, 1992, IOP Publishing, 1993, 91.
- [Nis93] J. Nishio and H. Fujita
Ambient gas constituents and segregation of carbon and boron in LEC GaAs single crystals: the role of water in boric oxide encapsulants
J. Crystal Growth 134 (1993) 97.
- [Nis94] J. Nishio and H. Fujimoto
Theoretical analysis for the segregation in the liquid encapsulated Czochralski system
J. Crystal Growth 141 (1994) 249.
- [Nos91] A. M. Nosovsky, Yu. N. Bolsheva, M. A. Ilyin, A. V. Markov, N. G. Mikhailova and V. B. Osvensky
Carbon in Undoped SI-GaAs: The Influence of Growth Conditions
Acta Physica Hungarica 70 No. 3 (1991) 211.
- [Oat98] W. A. Oates and H. Wenzl
Foreign atom thermodynamics in liquid gallium arsenide
J. Crystal Growth 191 (1998) 303.
- [Obo87] T. Obokata, T. Sato and T. Fujii
Thermal annealing of semi-insulating GaAs under controlled arsenic pressure
Appl. Phys. Lett. 50 No. 17 (1987) 1146.
- [Oda94] O. Oda, H. Yamamoto, K. Kainosho, T. Imaizumi and H. Okazaki
Recent developments of bulk III-V materials: annealing and defect control
Proc. Defect Recognition and Image Processing in Semiconductors and Devices, Santander, IOP, 1993, 285.
- [Oga86] O. Ogawa
Changes of Electrical Properties of Undoped LEC(PBN) Grown GaAs by Heat Treatment
Semi-Insulating III-V Materials (1986) 237.

- [Oli81] J. R. Oliver, R. D. Fairman and R. T. Chen
Undoped semi-insulating LEC GaAs: a model and a mechanism
Electron. Lett. 17 (1981) 839.
- [Oli98] C. E. M. de Oliveira, M. M. G. de Carvalho, C. A. C. Mendonca,
C. R. Miskys, G. M. Guadalupi, M. Battagliarin and M. I. M. S. Bueno
Characterization of InP grown by LEC using glassy carbon, silica and PBN crucibles
J. Crystal Growth 186 (1998) 487.
- [Osa85] J. Osaka, T. Kobayashi and H. Nakanishi
Growth of Semi-Insulating GaAs Single Crystal by LEC Method
Rev. Electr. Comm. Lab. Vol. 33 No. 1 (1985).
- [Oto92] Y. Otoki, M. Watanabe, M. Shibata, S. Ohkubo and S. Kuma
Carbon doped semi-insulating LEC GaAs crystals
in T. Ikegami, F. Hasegawa, S. Okubo (Eds.), 19th Conf. on GaAs and
Related Compounds, IOP Publishing, London, 1993, 31.
- [Oto93] Y. Otoki, M. Sahara, S. Shinzawa and S. Kuma
Carbon in LEC grown GaAs crystals
Materials Science Forum, Vol. 117-118 (1993) 405.
- [Pau58] L. J. van der Pauw
A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape
Philips Res. Reports 13 (1958) 1.
- [Pea88] P. J. Pearah, R. Tobin, J. P. Tower and R. M. Ware
The role of carbon in the compensation of semi-insulating LEC GaAs
in G. Grossmann, L. Lebedo (Eds.), 5-th Conference on Semi-Insulating
III-V-Materials, Malmö, Schweden, 1988, IOP Publishing, Bristol, 1988,
195
- [Pel00] H. Pelzer
Beitrag zur Prozeßchemie der GaAs-Einkristallsynthese
Dissertationsschrift, RWTH Aachen, 2000.
- [Ram27] H. C. Ramsperger and E. H. Melvin
The preparation of large single crystals
J. Opt. Soc. Am. 15 (1927) 359.
- [Red48] O. Redlich and A. T. Kister
Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions
Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345.
- [Rei88] S. Reichlmaier, K. Löhnert and M. Baumgartner
Undoped Semi-Insulating GaAs of Very Low Residual Acceptor Concentration
Jap. Journal of Appl. Phys. Vol. 27, Nr. 12, 1988, 2329.

- [Rud99] P. Rudolph and M. Jurisch
Bulk growth of GaAs An overview
J. Crystal Growth 198/199 (1999) 325.
- [Rud03] P. Rudolph, M. Czupalla, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, F.-M. Kießling,
M. Neubert and M. Pietsch
Semi-insulating 4-6-inch GaAs grown in low temperature gradients by the VCz method
J. Ceramic Processing Research Vol. 2, No. 2 (2003) 62
- [Rum83] D. Rumsby, B. Smith, M. Tyjberg, M. R. Brozel and E. J. Foulkes
Improved uniformity of LEC undoped gallium arsenide produced by high temperature annealing
Proc. GaAs IC Conference, Phoenix, IEEE 1983, 34.
- [Sat90] N. Sato, M. Kakimoto and Y. Kadota
The carbon and boron concentration control in GaAs crystals grown by liquid encapsulated Czochralski method
in A. Milnes, C. Miner (Eds.), Proc. Conf. Semi-Insulating III-V Materials, Adam Hilger, Bristol, 1990, 211.
- [Sch] Schunk AG, <http://www.schunk-semiconductor.com>
- [Sch42] E. Scheil
Bemerkungen zur Schichtkristallbildung
Z. Metallk. 34 (1942) 70.
- [Sch03] H. J. Scheel and T. Fukuda
Crystal Growth Technologies
John Wiley & Sons, Chichester, 2003
- [Sei01] A. Seidl, S. Eichler, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, U. Kretzer and
B. Weinert
200 mm GaAs crystal growth by the temperature gradient controlled LEC method
J. Crystal Growth 225 (2001) 561.
- [Ser82] R. W. Series and K. G. Barraclough
Carbon contamination during growth of Czochralski silicon
J. Crystal Growth 60 (1982) 212.
- [SGL] SGL CARBON GROUP, <http://www.sglcarbon.com>
- [SGT94] SGTE Solution Substance Database, Version 1994, Distributor: GTT-
TECHNOLOGIES mbH, Herzogenrath.
- [SGT96] SGTE Pure Substance Database, Version 1996, Distributor: GTT-
TECHNOLOGIES mbH, Herzogenrath.

- [Sie94] W. Siegel, G. Kühnel, H. Witte and U. Kretzer
Influence of micro-inhomogeneities on the electron mobility in undoped n-type LEC GaAs
 Materials Science Forum, Vol. 143-147 (1994) 1565.
- [Sie97] W. Siegel, S. Schulte and G. Kühnel
Hall mobility lowering in undoped n-type bulk GaAs due to cellular-structure related nonuniformities
 J. Appl. Phys. 81, No. 7 (1997) 3155.
- [Sko90] M. Skowronski, S. T. Neild and R. E. Kremer
Location of energy levels of oxygen-vacancy complex in GaAs
 Appl. Phys. Lett. 57 No.9 (1990) 902.
- [Sko92] M. Skowronski
Complexes of oxygen and native defects in GaAs
 Phys. Rev. B 46 (1992) 9476.
- [Son97] K. Sonnenberg and E. Küssel
Developments in vertical Bridgman growth of large diameter GaAs
 III-Vs Review 10 No.5 (1997) 30.
- [Son99] K. Sonnenberg, E. Küssel, T. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen
 Patentschrift, EP 1 147 248.
- [Son99a] K. Sonnenberg, E. Küssel, T. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen
 Patentschrift, EP 1 038 995.
- [STA96] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 1996
<http://www.strategyanalytics.com>
- [STA98] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 1998
<http://www.strategyanalytics.com>
- [STA99] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 1999
<http://www.strategyanalytics.com>
- [STA00] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 2000
<http://www.strategyanalytics.com>

- [STA02] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 2002
<http://www.strategyanalytics.com>
- [STA04] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 2004
<http://www.strategyanalytics.com>
- [STA05] Strategy Analytics
Markets for GaAs-Substrates – Market Report 2005
<http://www.strategyanalytics.com>
- [Ste00] J. Stenzenberger
Entwicklung einer industriellen Kristallzüchtungsanlage zur Herstellung von langen, semiisolierenden 4“ GaAs-Kristallen nach dem vertikalen Gradient-Freeze-Verfahren
 Dissertationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000.
- [Ste01] Th. Steinegger
Defect Engineering: Kontrollierte Einflußnahme auf anwendungsbezogene Defekte in SI-LEC-GaAs unter Berücksichtigung von für Bauelemente relevanten Substratparametern
 Dissertationsschrift, TU Bergakademie Freiberg, 2001.
- [Ste03] J. Stenzenberger, T. Bünger, F. Börner, S. Eichler, T. Flade, R. Hammer, M. Jurisch, U. Kretzer, S. Teichert and B. Weinert
Growth and characterization of 200 mm SI GaAs crystals grown by the VGF method
 J. Crystal Growth 250 (2003) 57.
- [Swi77] E. M. Swiggard, S. H. Lee and F. W. von Batchelder
GaAs synthesized in pyrolytic boron nitride (PBN)
 in L. F. Eastman (Ed.), Proc. Of the 6th Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds, St. Louis (1976), IOP Publishing (1977), Bristol and London, 23.
- [Ta82] L. B. Ta, H. M. Hobgood, A. Rohatgi and R. N. Thomas
Effects of stoichiometry on thermal stability of undoped, semi-insulating GaAs
 J. Appl. Phys. 53, No. 8 (1982) 5771.
- [Tma84] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon and I. Ansara
Critical analysis and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the III-V compounds, II The Ga-As and In-As systems
 J. Crystal Growth 69 (1984) 421.
- [Wal86] W. Walukiewicz, L. Wang, L. M. Pawlowicz, J. Lagowski and H. C. Gatos
Effects of macroscopic inhomogeneities on electron mobility in semi-insulating GaAs
 J. Appl. Phys. 59, No. 9 (1986) 3144.

- [Wan92] Z. G. Wang, Y. J. Dai, C. J. Li, H. P. Lu, Z. Y. Deng, S. K. Wan, S. X. Xu, M. F. Shun and L. Y. Lin
Effect of micro-uniformity on electron mobility of LEC undoped SI-GaAs crystals
in C. J. Miner, W. Ford and E. R. Weber (Eds.), 7-th Conference on Semi-Insulating III-V-Materials, Ixtapa, Mexico, 1992, IOP Publishing, 1993, 279.
- [War92] R. M. Ware, P. J. Doering, B. Freidenreich, R. T. Koegl and T. Collins
Improved uniformity of GaAs by carbon control
Semicond. Sci. Technol. 7 (1992) A224.
- [Wen93] H. Wenzl, W. A. Oates and K. Mika
Defect Thermodynamics and Phase Diagrams in Compound Crystal Growth Processes
in: D. T. J. Hurle (Ed.), Handbook of Crystal Growth, Vol. 1a, Thermodynamics and Kinetics, North Holland, Amsterdam, 1993, 103.
- [Wen96] H. Wenzl and W. Oates
Verfahren zur aktiven Defektsteuerung bei der Züchtung von GaAs-Kristallen
Patentschrift, EP 0 931 184 B1
- [Wic98] M. Wickert, R. Stibal, P. Hiesinger, W. Jantz, J. Wagner, M. Jurisch, U. Kretzer and B. Weinert
High Resolution EL2 and Resistivity Topography of SI GaAs Wafers
Proc. SIMG-X, 10-th Conference of Semiconducting and Insulating Materials, 1998, Berkley, California, USA
- [Wir97] F. Wirbeleit and J. R. Niklas
The micro structure of the EL2 defect in GaAs – a different look to former spin resonance data
in G. Davies (Ed.), Materials Science Forum, Vol. 253-263 (1997) 987.
- [Yam02] S. Yamamoto, S. Mizuniwa, H. Sasahen and M. Wachi
Method of manufacturing semi-insulative Gallium Arsenide single crystal
Patentschrift, Publikationsnummer JP2004107099 A

Publikationen

Artikel

M. Jurisch, D. Behr, R. Bindemann, T. Bünger, T. Flade, W. Fliegel, R. Hammer, S. Hölzig, A. Kiesel, A. Kleinwechter, A. Köhler, U. Kretzer, A. Seidl and B. Weinert

State-of-the-art semi-insulation GaAs substrates

Proc. 26-th Int. Symp. Compound Semiconductors, Berlin, 1999, 13.

Th. Bünger, D. Behr, St. Eichler, T. Flade, W. Fliegel, M. Jurisch, A. Kleinwechter, U. Kretzer, Th. Steinegger and B. Weinert

Development of a vertical gradient freeze process for low epd GaAs substrates

Mat. Sci. Engineering B80 (2001) 5.

A. Kleinwechter, T. Bünger, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, U. Kretzer, A. Seidl and B. Weinert

Mass production of large-size GaAs wafers at Freiburger

Proc. 2001 GaAs MANTECH, Intern. Conference, May 21-24, 2001, Las Vegas, Nevada, USA, 57.

M. Baeumler, M. Maier, N. Herres, Th. Bünger, J. Stenzenberger and W. Jantz

2K PL topography of silicon doped VGF GaAs wafers

Mat. Sci. Engineering B91-92 (2002) 16.

J. Stenzenberger, T. Bünger, F. Börner, S. Eichler, T. Flade, R. Hammer, M. Jurisch, U. Kretzer, S. Teichert and B. Weinert

Growth and characterization of 200 mm SI GaAs crystals grown by the VGF method

J. Crystal Growth 250 (2003) 57.

T. Buenger, J. Stenzenberger, F. Börner, U. Kretzer, S. Eichler, M. Jurisch, R. Bindemann, B. Weinert, S. Teichert and T. Flade

Active Carbon Control During VGF Growth of Semiinsulating GaAs

Proc. 2003 GaAs MANTECH, Intern. Conference, May 21-24, 2003, Las Vegas, Nevada, USA, 51.

M. Jurisch, F. Börner, Th. Bünger, St. Eichler, T. Flade, U. Kretzer, A. Köhler, J. Stenzenberger and B. Weinert

LEC- and VGF-growth of SI GaAs single crystals—recent developments and current issues

J. of Crystal Growth 275 (2005) 283.

Vorträge

M. Jurisch, D. Behr, R. Bindemann, T. Bünger, T. Flade, W. Fliegel, R. Hammer, S. Hölzig, A. Kiesel, A. Kleinwechter, A. Köhler, U. Kretzer, A. Seidl and B. Weinert

State-of-the-art semi-insulation GaAs substrates

Oral presentation, presented at 26-th Int. Symp. Compound Semiconductors, Berlin, 1999

U. Kretzer, F. Börner, T. Bünger, S. Eichler, J. Stenzenberger, B. Weinert, C. Wolf, J. Gebauer, F. Radmann and R. Krause-Rehberg

Punktdefekte und Kompensation in Si-dotiertem GaAs

DGKK-Arbeitskreis „Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen“, Herbsttreffen 11.-12.10.2000, Freiberg.

S. Teichert, T. Bünger, W. Fliegel, A. Kleinwechter and M. Weyers

Lichtstreudefekte auf VGF-SI-GaAs

DGKK-Arbeitskreis „Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen“, Herbsttreffen 24.-25.10.2001, Freiberg.

J. Stenzenberger, F. Börner, T. Bünger, M. Jurisch and V. Alex

Kristalline Perfektion halbleitender VGF-GaAs-Substrate

DGKK-Arbeitskreis „Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen“, Herbsttreffen 24.-25.10.2001, Freiberg.

T. Bünger, F. Börner, S. Eichler, M. Jurisch, U. Kretzer, A. Seidl, J. Stenzenberger and B. Weinert

Möglichkeiten der Kohlenstoffkontrolle bei der VGF-Züchtung von GaAs

DGKK-Arbeitskreis „Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen“, Frühjahrstreffen 06.-07.03.2002, Erlangen.

M. Jurisch, F. Börner, T. Bünger, S. Eichler, T. Flade, R. Hammer and U. Kretzer

Growth and characterization of 200 mm SI GaAs crystals grown by the VGF method

Oral presentation, presented at 14-th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 4-9, 2002, Seattle, Washington, USA.

Th. Bünger, F. Börner, St. Eichler, T. Flade, R. Hammer, M. Jurisch, U. Kretzer, J. Stenzenberger and B. Weinert

VGF growth of 200 mm low EPD SI GaAs crystals

Oral presentation, presented at 2-nd Asian Conference on Crystal Growth and Technology, August 28-31, 2002, Seoul, Korea.

T. Buenger, J. Stenzenberger, F. Börner, U. Kretzer, S. Eichler, M. Jurisch, R. Bindemann, B. Weinert, S. Teichert and T. Flade

Active Carbon Control During VGF Growth of Semiinsulating GaAs

Oral presentation, presented at 2003 GaAs MANTECH, Intern. Conference, May 21-24, 2003, Las Vegas, Nevada, USA.

F. Kropfgans, G. Eckert, S. Eichler, A. Köhler, J. Stenzenberger, T. Bünger and A. Mühle
InP Entwicklung Synthese und Kristallzüchtung -ausgewählte Ergebnisse-
 DGKK-Arbeitskreis „Herstellung und Charakterisierung von massiven GaAs-, InP- und SiC-Einkristallen“, Frühjahrstreffen März 2004, Halle.

S. Eichler, M. Jurisch, Th. Bünger, B. Weinert and T. Flade
Einfluss der GaAs-Bauelementetechnologie auf die GaAs-Kristallzüchtungstechnologien
 DGKK-Jahrestagung 2004, März 2004, Jena, Deutschland
 M. Jurisch, F. Börner, Th. Bünger, St. Eichler, T. Flade, U. Kretzer, A. Köhler,
 J. Stenzenberger and B. Weinert
LEC- and VGF-growth of SI GaAs single crystals—recent developments and current issues
 Oral presentation, presented at 14-th International Conference on Crystal Growth,
 August 9-13, 2004, Grenoble, France

T. Bünger, S. Eichler, U. Kretzer, F. Kropfgans, M. Scheffer-Czygan and B. Weinert
Improvement in Capacity and Quality of an GaAs VGF Prozess to Meet Mass Production Demand
 Oral presentation, presented at 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy,
 July 10-15, 2005, Big Sky, Montana, USA.

S. Eichler, F. Börner, T. Bünger, M. Jurisch, A. Köhler, U. Kretzer, M. Scheffer-Czygan,
 B. Weinert and T. Flade
GaAs growth technology
 Oral presentation, presented at IWCGT-3, September 11-18, 2005, Beatenberg,
 Switzerland

Patente

K. Sonnenberg, E. Küssel, Th. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen
 Patentschrift, EP 1 038 995.B1.

K. Sonnenberg, E. Küssel, Th. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Method and apparatus for producing single crystals
 Patentschrift, US 6 358 315 B1.

K. Sonnenberg, E. Küssel, Th. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen
 Patentschrift, EP 1 147 248 B1.

K. Sonnenberg, E. Küssel, Th. Bünger, T. Flade and B. Weinert
Device for producing single crystals
 Patentschrift, US 6 712 904.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Thomas Bünger

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Entwicklungsingenieur bei der Freiburger Compound Materials GmbH in Freiberg.

Mein ausdrücklicher Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. E. Buhrig (TU Bergakademie Freiberg) für die Übernahme der hochschulseitigen Betreuung,
- Herrn Dr. M. Jurisch (Freiberger Compound Materials GmbH) für die fachliche Begleitung bei der Anfertigung der Arbeit und die Übernahme der Begutachtung,
- Herrn Prof. Dr. P. Rudolph (Institut für Kristallzüchtung) für die Übernahme der Begutachtung,
- stellvertretend für die Freiberger Compound Materials GmbH danke ich Herrn Dr. T. Flade und Herrn Dr. B. Weinert für die Überlassung des Themas und die Freigabe der Ergebnisse für diese Dissertation,
- Herrn Prof. Dr. M. Stelter (TU Bergakademie Freiberg) für die Möglichkeit der externen Promotion am Institut für Nichteisenmetallurgie und Reinstoffe und die Unterstützung bei den organisatorischen Notwendigkeiten,
- meinen Kollegen Herrn Dr. F. Börner, Herrn Dr. S. Eichler, Herrn U. Kretzer für die fachliche Unterstützung und die nimmermüde Anregung zur Anfertigung der Dissertationsschrift,
- den Kolleginnen der Routinemesstechnik bei FCM Frau S. Grond, Frau P. Lange, Frau A. Respondek, Frau S. Rüger, Frau P. Troppschug für die zuverlässige Realisierung jeder Messung,

- den Kollegen aus der Kristallzüchtungsentwicklung Herrn M. Butter, Herrn R. Hubrich, Herrn F. Juknat, Herrn A. Köhler, Herrn F. Kropfgans, Herrn A. Rockoff und Herrn R. Rühmann für die Diskussionsbereitschaft und die experimentelle Unterstützung,
- der Mittagsrunde bei FCM -Anja, Frank, Frank, Ines, Max, Micha, Peggy, Petra, Stefan, Steffi, Steffi, Uli, Wolfgang- für die Aufmunterung auch an nicht ganz so guten Tagen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Annett und meinen Töchtern Esther und Friede bedanken, die mir die Zeit für die Anfertigung der Dissertationsschrift gewährten.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Bünger
Geburtsdatum: 02.07.1968
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
Adresse: Klopstockstraße 3, 09131 Chemnitz
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1975-1980 Allgemeinbildende Oberschule „Otto Grotewohl“, Karl-Marx-Stadt
1980-1984 Kinder- und Jugendsportschule „Emil Wallner“, Karl-Marx-Stadt
1984-1986 Erweiterte Oberschule „Friedrich Engels“, Karl-Marx-Stadt
1986-1988 Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
Arbeiter- und Bauernfakultät „Walter Ulbricht“
Institut zur Vorbereitung auf das Auslandstudium, Halle
Abitur 07/1988

Wehrdienst

1988-1989 Grundwehrdienst, Weißenfels

Studium

1989-1991 Studium der Nichteisenmetallurgie am Bergbauinstitut Leningrad
1991-1994 Studium der Metallhüttenkunde an der TU Bergakademie Freiberg
Diplom 02/1994

Berufstätigkeit

1994-08/1996	Landesstipendiat des Freistaates Sachsen am Institut für Nichteisenmetallurgie und Reinstofftechnologie der TU Bergakademie Freiberg
08/1996-09/2005	Entwicklungsingenieur bei Freiburger Compound Materials GmbH
10/2005-	Betriebsleiter bei der Norddeutschen Affinerie AG, Hamburg